PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 — 1. Februar 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 5 am 14. Februar 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Bericht über Atomfaktoren. S. 97.

Originalmitteilungen:

H. Gajewski, Die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einfachen Gasen. (N_2, O_2, CO_2, CS_2, NH_3, H_2O.) S. 122.

L. Dees, Über die Kapazität von Elektrometern. S. 131.

G. Nadjakoff, Zu den Bestimmungsmethoden der Konstanten und der Kapazität des Quadrantelektrometers. S. 135.

H. Falkenhagen und E. L. Vernon, Das quantitative Grenzgesetz der inneren Reibung beliebiger einfacher starker Elektrolyte. S. 140.

Besprechungen:

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. X. S. 141.

Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. S. 141.

Jahrbuch des Forschungs-Institutes der AEG. II. Bd. S. 142.

J. Picht, Optische Abbildung. S. 142.

Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen aus dem Osram-Konzern. I. Bd. S. 142.

E. G. Richardson, The Acoustics of Orchestral Instruments and of the Organ. S. 143.

R. Hermann u. Th. Burbach, Strömungswiderstand und Wärmeübergang in Rohren. S. 143.

G. Wagner, Der Wärmeübergang an Kühlrippen. S. 143.

K. Wolf, Lehrbuch der technischen Mechanik starrer Systeme. S. 143.

G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. S. 144.

G. Gamow, Constitution of atomic nuclei and radioactivity. S. 144.

A. Haas, Quanta et Chimie. S. 144.

Tagesereignisse. S. 144.

Personalien. S. 144.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bericht über Atomfaktoren.

Von W. Ehrenberg und K. Schäfer.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort.

I. Einleitung.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Erläuterung des Begriffs „Reflexionsvermögen".
2. Berechnung des Reflexionsvermögens. (Grundlagen; Temperatureinfluß; primäre Extinktion).
3. Anwendung auf die wichtigsten Spezialfälle. (Pulvermessungen; Einkristalle).
4. Zusammenhang von Atomfaktor und inneratomarer Ladungsverteilung (allgemeiner Zusammenhang; wasserstoffähnliches Atom; Methoden von Thomas-Fermi und Hartree).

III. Experimentelle Ergebnisse und Ergänzungen.

1. Experimentelle Ergebnisse. (Meßtechnisches; die ersten Atomfaktorbestimmungen; Fourierzerlegung der Ladung; Messungen an Gasen; tabellarische Übersicht).
2. Diskussion der Ergebnisse. (Abhängigkeit des Atomfaktors vom Reflexionswinkel [explicit]; Abhängigkeit des Atomfaktors von der Wellenlänge [anomale Dispersion]; Vergleich mit Hartree und Thomas-Fermi).

Anhang: Messungen mit Elektronen.

Literaturverzeichnis.

Vorwort.

Der vorliegende Bericht soll einen Überblick über die bisherigen Untersuchungen über Atomfaktoren geben. Unter dem Atomfaktor versteht man den Faktor der Intensität gestreuter Strahlung (insbesondere Röntgenstrahlung), der durch das Atom selbst und nicht durch die Anordnung der Atome gegeben ist. Diese Untersuchungen sind jetzt zu einem gewissen Abschluß gelangt, da nicht nur die Methoden in befriedigender Weise entwickelt sind, sondern auch eine große Anzahl von Atomfaktorbestimmungen vorliegen. Das besondere Interesse der Kenntnis dieser Größen liegt in ihrer engen Beziehung zur atomaren Ladungsverteilung.

Den Hauptbeitrag zu der bisherigen Kenntnis haben die Untersuchungen der Kristallinterferenzen von Röntgenstrahlen gegeben. Die Untersuchungen an Gasen mit Röntgenstrahlen sind zwar prinzipiell eindeutiger und einfacher, lieferten aber bisher nur einen geringen Beitrag wegen der Schwierigkeit, die inkohärente Streuung zu berücksichtigen. Die Beobachtungen mit Elektronenstrahlen dienen zunächst mehr der Prüfung der Theorie der Elektroneninterferenzen.

Das Hauptproblem der Untersuchungen ist also: Wie kann man aus Messungen der Intensität der Röntgeninterferenzen die Kenntnis der Atomfaktoren gewinnen? Es ist nun sehr schwer, besonders aus der deutschen Literatur ohne große Mühe einen klaren Einblick in diesen Zusammenhang und damit in die Glaubwürdigkeit der Bestimmungen zu gewinnen. Wir sehen es deshalb als eine Hauptaufgabe des Berichtes an, die grundlegenden Begriffe und Ausdrücke auf möglichst einfache Weise zu erklären und abzuleiten. Die Ableitungen sind zwar durchweg nicht neu, aber im allgemeinen doch so vereinfacht, daß ein Verweis auf entsprechende Literaturstellen nicht möglich ist.

I. Einleitung.

Die Theorie legt von dem Wert der Intensität der Röntgeninterferenzen dadurch Rechenschaft ab, daß sie ihn in eine Anzahl von Faktoren zerlegt, die nach Herkunft und Entdecker als Lorentz-, Debye-, Struktur-, Atomfaktorbezeichnet werden. Die Untersuchungen über Atomfaktoren sind in den letzten Jahren der wichtigste Beitrag geworden, den die Beobachtungen mit Röntgenstrahlen zu der Kenntnis der Atome liefern. Ihre Ergebnisse geben im Idealfalle eine vollständige Kenntnis der Ladungsverteilung im Atom, praktisch gestatten sie wenigstens eine ausgezeichnete Kontrolle angenommener oder theoretisch berechneter Ladungsverteilungen. Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ist im ganzen eine Bestätigung der wellenmechanischen Rechnungen.

Die Aussichten für eine theoretische Verwertung gemessener Interferenzintensitäten sahen vor wenigen Jahren noch recht schlecht aus. Auf der experimentellen Seite waren es die Diskrepanzen zwischen Messungen an verschiedenen Kristallindividuen und die Abhängigkeit von geringfügigen Eingriffen, auf der theoretischen Seite war es die große Zahl für sich nicht gesicherter Faktoren, Umstände, welche diese Messungen sehr unbefriedigend machten. Der entscheidende Fortschritt liegt nun in dem: Während man früher Kristalle nahm und sich über die daran gemessenen Intensitäten Rechenschaft zu geben versuchte, sucht man heute, belehrt durch die früheren Mißerfolge, die Bedingungen, unter denen man zu zuverlässig interpretierbaren Werten kommt, und wählt danach die zu untersuchenden Präparate aus. Die Intensitäten, die an einem beliebigen Kristall gemessen werden, sind heute fast so unübersichtlich wie früher. Aber man kennt die übersichtlichen Fälle und zwar sind das im wesentlichen Messungen an Pulvern hochsymmetrischer Kristalle geeigneten Feinheitsgrades und geeigneter Güte (Debye-Scherrer-Aufnahmen). Von dieser Basis aus werden allmählich kompliziertere Fälle durchsichtig.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Erläuterung des Begriffs „Reflexionsvermögen".

Eine Kristallfläche werde von einem parallelen Röntgenstrahlenbündel von der Wellenlänge λ so getroffen, daß die getroffene Fläche f in jeder Ausdehnung zwar groß gegen die Wellenlänge, aber kleiner als die Kristallfläche ist. Das Strahlenbündel transportiere im ganzen die Leistung $P = I \cdot f_1$ (Projektion von f auf die Wellenfläche), wenn I die Intensität des Strahlenbündels ist. Das Komplement zwischen Strahlrichtung und Flächennormale sei ϑ', dann wird die reflektierte Leistung nur merklich in der Umgebung gewisser ausgezeichneter Winkel ϑ (Braggscher Winkel), in dieser Umgebung aber ist sie sehr stark vom Winkel abhängig. Von dem Winkel senkrecht zu ϑ' ist sie dagegen völlig unabhängig; unser Strahl braucht also nur parallel zu sein in der Richtung ϑ'. P ist demnach die gesamte Leistung in Richtung ϑ'. Die reflektierte Leistung nennen wir $P'(\vartheta')$ und P'/P nennen wir $R(\vartheta')$. Wir greifen nun aus dieser Funktion die Umgebung der Interferenz $(h\,k\,l)$ heraus und integrieren darüber. Wie weit wir darüber integrieren, ist unwesentlich, nur soll das ganze Gebiet, in welchem $R(\vartheta')$ noch merklich ist, erfaßt sein, die nächstfolgende Interferenz aber soll ganz außerhalb liegen. $\overline{R} = \int R d\vartheta'$ nennen wir das Reflexionsvermögen; es hat die Dimension Verhältnis mal Winkel, ist also dimensionslos. Diese Größe ist sowohl der Messung mit einfachen Hilfsmitteln als auch der Berechnung zugänglich. Zwar wird es im allgemeinen nicht möglich sein, R wie angegeben zu messen und dann zu integrieren, da wir kein genügend paralleles Strahlenbündel herstellen können. Doch sehen wir zunächst einmal davon ab und denken uns den Kristall in der Umgebung der Interferenz mit der Winkelgeschwindigkeit ω um eine Achse, die senkrecht zum Strahl ist und in der Kristallfläche liegt, gedreht. Dann wird die reflektierte Leistung zunächst eine Weile Null bleiben, dann wachsen, wieder abnehmen und dann wieder Null werden. Diese ganze Leistung sammeln wir auf, die gewonnene Energie nennen wir E. Es ist dann

$$E = P \int R\, dt = P \int R \frac{dt}{d\vartheta'} d\vartheta' = \frac{P}{\omega} \cdot \overline{R}$$

oder

$$\overline{R} = \frac{E\omega}{P}.$$

Dieser zuerst von W. H. und W. L. Bragg eingeführte Ausdruck gibt uns die Intensität der Interferenz. Er ist nach dem Gesagten unabhängig von der Breite des einfallenden Bündels; denn sowohl E wie P sind ihr direkt proportional. Er ist aber auch unabhängig davon, ob das Bündel streng parallel ist oder nicht; denn sei außer dem betrachteten Bündel noch ein zweites um einen kleinen Winkel gedrehtes Bündel vorhanden, so messen wir anstatt E die Größe $E + E_1$ und $P + P_1$ anstatt P, also $\frac{(E + E_1)\omega}{P + P_1}$, was ersichtlich wieder $\overline{R}$ ist. Ebenso sieht man leicht, daß dieser Ausdruck unabhängig ist davon, ob in dem Bündel außer

der Wellenlänge λ noch eine nahe benachbarte vorhanden ist, da $\bar{R}$ nur eine schwache Funktion von λ ist. Wir können also $\bar{R}$ sehr leicht zum Beispiel dadurch feststellen, daß wir P als pro Zeiteinheit gebildete Ionen, E als Gesamtzahl der während des Durchdrehens gebildeten Ionen messen, wobei es nach dem Gesagten vollständig genügt, das einfallende Bündel dadurch herzustellen, daß man die von der Röhre kommenden Röntgenstrahlen an einem Kristall reflektiert. Die Einschränkung, daß das einfallende Bündel kleiner sein soll als der Kristall, ist dabei unwesentlich und nur zur Veranschaulichung gemacht. Ist der Kristall klein, so werden wir die gestreute Leistung noch ebenso messen können, sie aber sinngemäß nicht auf die einfallende Leistung, sondern auf die einfallende Intensität $I = P/f_\perp$ beziehen. Die dabei auftretenden Größen R, $\bar{R}$, $\frac{E\omega}{I}$ entsprechen zwar im wesentlichen den erstgenannten, sie sind aber zum Beispiel dadurch charakteristisch von den früheren verschieden, daß sie nicht dimensionslos sind, sondern die Dimension Leistung durch Intensität haben. Rechnerisch werden wir also auch einen anderen Ausdruck für die hier auftretende Größe $\bar{R}$ zu erwarten haben. Es ist beides wesentlich: Bei der Rechnung die wirkliche Versuchsanordnung zu berücksichtigen und bei dem Versuch berechenbare Versuchsbedingungen herzustellen. Wir werden später sehen, daß sich ganz entsprechend auch an Pulvern eine Reflexionsintensität definieren und messen läßt.

2. Berechnung des Reflexionsvermögens (1).

Ein Kristall besteht aus geordneten Atomen. Diese können Röntgenstrahlen absorbieren, können sie mit oder ohne Wellenlängenänderung zerstreuen. Dieses Streuvermögen hängt vom Winkel ab. Die Ordnung der Atome im Gitter ist durch die Wärmebewegung gestört. Wir betrachten zunächst ein Kristallchen, das so klein ist, daß bei jedem Atom die Amplitude der auffallenden Schwingung

1. noch nicht durch Absorption bzw. Comptonstreuung merklich geschwächt,
2. sehr groß gegenüber der Zustrahlung durch benachbarte Atome ist.

(Kinematische bzw. Lauesche Theorie der Röntgeninterferenzen).

Unter Φ wollen wir die Streuamplitude verstehen, die eine Elementarzelle des Gitters im Abstand 1 erzeugt, wenn die auffallende Welle die Amplitude 1 hat. Φ hängt im allgemeinen von den Richtungen des einfallenden und austretenden Strahls ab, enthält also bei einem Gitter mit Basis auch noch den Strukturfaktor. Auf dieses Gitter wollen wir eine ebene Welle auffallen lassen und zwar unter dem Winkel $\vartheta + \alpha = \vartheta'$ gegen eine Netzebene, wenn ϑ der Braggsche Winkel ist. Den Winkel des austretenden Strahls in der Einfallsebene zur Netzebene nennen wir $\vartheta + \beta$ seinen Winkel gegen die Einfallsebene γ (Fig. 1). Ferner wollen wir die

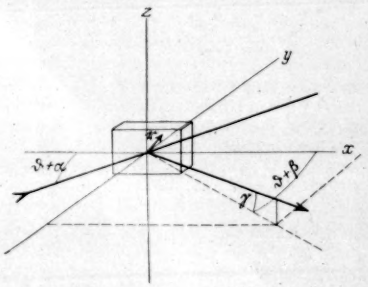

Fig. 1.

unwesentlichen, aber die Rechnung übersichtlicher machenden Annahmen einführen, daß der Kristall so auf rechtwinklige Achsen bezogen werden kann, daß diese die Richtungen des Einfallslotes, der Projektion des einfallenden Strahles auf die betrachtete Ebene und der Senkrechten zu beiden haben und daß der Kristall rechtwinklig begrenzt ist. Die Vektoren des einfallenden und austretenden Strahles haben, da γ klein ist, dann die Richtungskosinusse:

$$\begin{aligned} \mathfrak{s} &= \cos(\vartheta + \alpha) & \sin(\vartheta + \alpha) & \quad 0 \\ \mathfrak{s}_0 &= \cos(\vartheta + \beta) & -\sin(\vartheta + \beta) & \quad \gamma. \end{aligned}$$

Die Wegdifferenz eines Strahls durch den Punkt $\mathfrak{r}$ gegen den durch den Koordinatenursprung $\mathfrak{r}$ $(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)$ wird dann, wenn wir berücksichtigen, daß α, β, γ kleine Größen sind, solange die gestreute Amplitude merklich ist:

$$x(\beta - \alpha)\sin\vartheta + y[2\sin\vartheta + (\alpha + \beta)\cos\vartheta] - z\gamma$$

oder, wenn wir berücksichtigen, daß die Zelle repräsentierende Atome nur an den Punkten mit den Koordinaten $m_1 a_1$, $m_2 a_2$, $m_3 a_3$ liegen:

$$m_1 a_1 (\beta - \alpha)\sin\vartheta + m_2 a_2 (\alpha + \beta)\cos\vartheta - m_3 a_3 \gamma.$$

Dabei haben wir das Glied $m_2 a_2\, 2\sin\vartheta$ gleich weggelassen, weil das gemäß der Definition und der Braggschen Beziehung nur die belanglose Phasendifferenz 2π ergibt. Die Phasendifferenzen erhalten wir durch Multiplikation mit

$2\pi/\lambda$. Wir nennen:

$$A_1 = \frac{2\pi}{\lambda} a_1 (\beta - \alpha) \sin\vartheta$$

$$A_2 = \frac{2\pi}{\lambda} a_2 (\alpha + \beta) \cos\vartheta$$

$$A_3 = -\frac{2\pi}{\lambda} a_3 \gamma$$

Summieren wir jetzt über alle Atome des Gitters unter Berücksichtigung der Phasen, so erhalten wir:

$$A = \sum_0^{M_1-1} \sum_0^{M_2-1} \sum_0^{M_3-1} \Phi\, e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)},$$

wenn in den drei Richtungen M_1, M_2, M_3 Zellen vorhanden sind. Die Summation ist (geometrische Reihe z. B. von 0 bis M-1 usw.) leicht auszuführen und ergibt:

$$A = \Phi \frac{1 - e^{iA_1 M_1}}{1 - e^{iA_1}} \cdot \frac{1 - e^{iA_2 M_2}}{1 - e^{iA_2}} \cdot \frac{1 - e^{iA_3 M_3}}{1 - e^{iA_3}}.$$

Von der Amplitude gehen wir durch Multiplikation mit dem konjugiert Komplexen zur Intensität über und erhalten nach elementarer, goniometrischer Umformung:

$$A\bar{A} = \Phi^2 \frac{\sin^2 \frac{A_1 M_1}{2}}{\sin^2 \frac{A_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{A_2 M_2}{2}}{\sin^2 \frac{A_2}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{A_3 M_3}{2}}{\sin^2 \frac{A_3}{2}}.$$

Das ist also die bei dem Einfallswinkel $\vartheta + \alpha$ unter den Winkeln $\vartheta + \beta, \gamma$ gestreute Intensität. Nach der Definition von R aber messen wir immer gleichzeitig die gesamte bei dem Winkel ϑ' gestreute Intensität, müssen also über β und γ integrieren. Um von R zu $\bar{R}$ überzugehen, müssen wir außerdem über α integrieren. Es ist also, da ebenso wie α, β, γ auch A_1, A_2, A_3 kleine Größen sind:

$$\bar{R} = \Phi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \frac{\sin^2 \frac{A_1 M_1}{2}}{\left(\frac{A_1}{2}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{A_2 M_2}{2}}{\left(\frac{A_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{A_3 M_3}{2}}{\left(\frac{A_3}{2}\right)^2} d\alpha\, d\beta\, d\gamma.$$

Statt über die α, β, γ wollen wir über A_1, A_2, A_3 integrieren, haben also nach den Regeln der Integralrechnung durch die Funktionaldeterminante $\frac{\partial A_1 \partial A_2 \partial A_3}{\partial\alpha \partial\beta \partial\gamma}$ zu dividieren. Diese Determinante berechnet sich zu:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 \begin{vmatrix} -a_1 \sin\vartheta & a_1 \sin\vartheta & 0 \\ a_1 \cos\vartheta & a_2 \cos\vartheta & 0 \\ 0 & 0 & -a_3 \end{vmatrix} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 a_1 a_2 a_3\, 2 \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

Da $a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$ das Volumen der Elementarzelle v_0 ist, erhalten wir:

$$\bar{R} = \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3 \cdot v_0\, 2 \sin\vartheta \cos\vartheta} \cdot \Phi^2 \iiint - - - dA_1 dA_2 dA_3.$$

Die Integrale sind bekannt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\, dx = \pi.$$

Damit wird:

$$\bar{R} = \frac{8 \cdot M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \lambda^3 \cdot \pi^3 \cdot v_0}{(2\pi)^3 \cdot 2 \sin\vartheta \cos\vartheta \cdot v_0^2} \cdot \Phi^2$$

oder da $M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot v_0$ das Volumen des Kriställchens δV und $\frac{1}{v_0} = n$, der Anzahl Zellen im cm³ ist,

$$Q\,\delta V^{1}) = \bar{R} = \Phi^2 \cdot \frac{\lambda^3 \cdot n^2}{2 \cos\vartheta \sin\vartheta}\, \delta V = \Phi^2 \frac{\lambda^3 n^2}{\sin 2\vartheta}\, \delta V. \qquad (1)$$

Wir wollen nun für Φ, das ist also die Amplitude, die von der Elementarzelle im Abstand 1 erzeugt wird, wenn eine Welle von der Amplitude 1 einfällt, die Größe $\bar{F}$ einführen, die wir so definieren: $\left|\frac{\Phi}{\bar{F}}\right|^2$ ist die Streuintensität, die ein, an der Stelle des gewählten, die Zelle repräsentierenden Gitterpunktes, freies klassisches Elektron erzeugen würde, wenn es mit unpolarisiertem Licht bestrahlt wird, also:

$$\left|\frac{\Phi}{\bar{F}}\right|^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\vartheta). \qquad (2)$$

Der Faktor $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\vartheta)$ stellt den bekannten Polarisationsfaktor dar. Wir messen also von nun an das Streuvermögen in Einheiten der klassischen Elektronentheorie. Ferner versteht man bei Gittern mit nur einer Atomsorte, aber

1) Wir führen von jetzt ab die Größe $Q\,\delta V$ bzw. Q ein, zum Unterschied von $\bar{R}$. Diese soll sich direkt auf meßbare Größen beziehen, während Q sich, im allgemeinen auf so kleine Kriställchen bezieht, daß wir daran nicht direkt messen können, aus denen wir aber das fragliche $\bar{R}$ leicht ableiten können. Der Faktor $\frac{\lambda^3 n^2}{\sin 2\vartheta}$ wird oft als Lorentz-Faktor bezeichnet.

mehr als einem Atom in der Zelle, unter dem Betrag der Strukturamplitude S das Verhältnis der von der Zelle erzeugten Amplitude zu der die ein einziges Atom erzeugen würde. Letztere nennen wir F. Es ist also $\frac{\bar{F}}{F} = S$.

Wir zerlegen daher die Streuamplitude $\bar{F}$ der Zelle unter Berücksichtigung des Zusammenwirkens der einzelnen Atome in die Streuamplituden der letzteren. Der Atomfaktor F ist also die Streuamplitude des Atoms verglichen mit der, die ein freies klassisches Elektron erzeugen würde. Führen wir diese Größe S ein, so erhalten wir endlich:

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{\bar{F}^2 \lambda^3 n^2}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta)$$
$$= \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{F^2 \cdot S^2 \lambda^3 \cdot n^2}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta). \quad (3)$$

Dabei ist zu beachten, daß n noch immer die Zahl der Zellen in der Volumeneinheit bedeutet nicht die der Atome[1]). Damit haben wir den Ausdruck für die Intensität gewonnen, aus dem alle praktischen Fälle elementar abzuleiten sind. Er ist nur noch in einem Punkt zu ergänzen.

Die bisherigen Überlegungen waren für den Fall ausgeführt, daß die Atome fest an ihre Ruhelage in den Gitterpunkten gebunden sind. In Wahrheit ist ihre Lage durch die Wärmebewegung gestört. Dieser Einfluß der Wärmebewegung ist im allgemeinen, von Ausnahmen (Diamant) abgesehen, sehr wesentlich und geht dahin, bei bestimmter Temperatur die Interferenzen mit steigender Ordnung immer stärker zu schwächen. Dieser Intensitätsabfall erklärt sich dadurch, daß die Wärmebewegung die Atome, die punktförmig gedacht werden sollen, aus ihren Netzebenen im Gitter heraushebt und damit eine Phasendifferenz erzeugt gegenüber der ungestörten Lage, in welcher die Atome bei Reflexion in Phase zusammenwirken. Denkt man dabei an die Braggsche Auffassung der Reflexion als Spiegelung an den einzelnen Netzebenen, so wirkt phasendifferenzerzeugend nur die senkrechte Entfernung der Atome von der Netzebene (Normalkomponente der Wärmeamplitude), während eine Verschiebung in der Netzebene ohne Wirkung bleibt. Ist ξ eben diese Normalkomponente, ϑ der Reflexionswinkel, λ die Wellenlänge, so ist die dadurch erzeugte Phasendifferenz $2\xi \frac{\sin\vartheta}{\lambda}$. Dieser Ausdruck zeigt, daß die Phasendifferenzen mit wachsendem Reflexionswinkel, abnehmender Wellenlänge und steigender Temperatur zunehmen, da die Wärmeamplitude mit der Temperatur wächst. Dies läßt sich bildlich auffassen als eine Aufrauhung der Spiegelebenen [Ewald (2)]. Bei der mathematischen Behandlung müssen die Kugelwellen, die von den Atomen gestreut werden unter Berücksichtigung obiger Phasendifferenzen zusammengesetzt werden. Dabei werden die Wärmeamplituden aus der Gitterdynamik und Statistik berechnet.

Zum erstenmal hat Debye (3) den Temperatureinfluß formelmäßig berechnet, allerdings mit gewissen Vernachlässigungen z. B. daß die Atomschwingungen im Gitter voneinander unabhängig sind. Neuberechnet wurde der Temperaturfaktor unter möglichster Berücksichtigung der gemachten Vernachlässigungen von Debye(4) selbst und noch weiterhin verfeinert von Waller (5), Faxen (6) und Laue (7). Diese kommen zu demselben Resultat. Für einen hochsymmetrischen Kristall des kubischen Systems mit nur einer Atomsorte ist nach den Letzteren der Temperaturfaktor für die Intensität unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie gleich e^{-2M}, an Stelle von Q tritt also:

$$Q_T = Q \cdot e^{-2M} \quad (4)$$

wobei:

$$M = \frac{6h^2 \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right)}{m \cdot k \cdot \Theta} \cdot \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

ist. In (5) bedeutet

- h Planckssches Wirkungsquantum,
- Θ Charakteristische Temperatur,
- ϑ Braggscher Winkel,
- T Temperatur,
- k Boltzmannsche Konstante,
- m Atommasse,
- $x = \Theta/T$,
- $\Phi_1(x)$ ist eine Funktion, die man bei Debye (4) ausgewertet findet. (Wird Nullpunktsenergie nicht berücksichtigt, so fehlt der Posten $^1/_4$ in dem Klammerausdruck).

In obiger Form mit Nullpunktsenergie wurde der Temperaturfaktor durch verschiedene neuere Arbeiten (8—11) experimentell gestützt. Bei hohen Temperaturen ist der experimentell gefundene Intensitätsabfall steiler als dem Ausdruck (5) entspricht. Als Beispiel ist in der folgenden Tabelle I der Temperaturfaktor e^{-2M} für Aluminium ($\Theta = 399^0$, $T = 293^0$) berechnet. Die Tabelle soll den erheblichen Einfluß der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur und den Einfluß der Nullpunktsenergie auf die Intensitäten zeigen.

Eine bessere Näherung für den Temperaturfaktor haben Waller und James (8) gegeben.

[1]) Bei Gittern mit mehreren Atomsorten tritt $(\Sigma F_i S_i)^2$ an Stelle von $F^2 S^2$.

Tabelle I.

Ordnung	ohne Nullpunktenergie	mit Nullpunktenergie
(111)	0,951	0,927
(002)	0,935	0,903
(022)	0,875	0,815
(113)	0,831	0,756
(222)	0,817	0,735
(004)	0,762	0,665
(313)	0,726	0,617
(024)	0,713	0,599

Sie erhalten:

$$M = 8\pi^2 \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2 \cdot \overline{u_x^2}. \qquad (6)$$

Dabei ist $\overline{u_x^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat in einer beliebigen Richtung $\mathbf{x}$, das sich als Funktion der Temperatur $\left(T > \frac{\Theta}{2\pi}\right)$ darstellen läßt als:

$$\overline{u_x^2} = \alpha + \beta T + \gamma/T + \delta/T^3. \qquad (7)$$

In diesem Ausdruck ist:

$$\gamma = \frac{1}{12\,m} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{k}.$$

Dies läßt sich also ohne weiteres berechnen. δ läßt sich mit genügender Genauigkeit aus:

$$\delta = -\frac{113 \cdot \Theta^2}{36 \cdot 8 \cdot \pi^2 \cdot A} \cdot 10^{-16},$$

A Atomgewicht

näherungsweise berechnen, da dieser Term sehr klein ist. α verschwindet bei Annahme der Nullpunktsenergie. Es sind also alle Größen bis auf β bekannt. Die Größe β kann experimentell bestimmt werden. Mißt man nämlich die Intensität einer Interferenz bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 und dividiert durcheinander, so fallen alle übrigen Faktoren heraus und man erhält:

$$M_{T_1} - M_{T_2} = \frac{1}{2} \ln \frac{Q_{T_2}}{Q_{T_1}}.$$

Dabei sind die kleinen Änderungen herrührend von der Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur vernachlässigt. Andererseits ergibt sich aus (6) und (7):

$$\frac{\lambda^2}{8\pi^2 \sin^2\vartheta}(M_{T_1} - M_{T_2}) = \beta(T_1 - T_2) + \gamma\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \delta\left(\frac{1}{T_1^3} - \frac{1}{T_2^3}\right),$$

woraus dann β und damit der gesamte Temperaturfaktor bestimmt wird.

Besondere Bedeutung gewinnt die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung des Temperaturfaktors bei Kristallen, deren Gitter aus zwei Atomsorten besteht (*NaCl*). Für ein Gitter vom Kochsalztypus ist die Streuamplitude F der Basiszelle für die Interferenzen $Na + Cl$ gleich $F_1 e^{-M_1} + F_2 e^{-M_2}$ und die Interferenzen $Na - Cl$ gleich $F_1 e^{-M_1} - F_2 e^{-M_2}$. Es kommt also jeder Atomsorte in diesem Gitter ein besonderer Temperaturfaktor zu, der sich aber theoretisch nicht berechnen läßt, da man die interatomaren Kräfte nicht genügend genau kennt. Ganz ähnlich dem vorhin aufgezeigten Verfahren lassen sich nun diese zwei verschiedenen Temperaturfaktoren durch Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmen [Waller und James (8)]. Erst dadurch ist man in der Lage Atomfaktoren, die an kubischen, binären Kristallen gewonnen wurden, auf den absoluten Nullpunkt zu reduzieren. Die Kenntnis des Wärmefaktors, den man an sich bei bestimmtem Kristall mit zum Atomfaktor rechnen könnte, was auch oft geschieht, ist besonders deshalb wichtig, weil erstens der Atomfaktor vor allem Atomeigenschaft, der Wärmefaktor aber Gittereigenschaft ist und zweitens die wellenmechanisch oder nach Thomas-Fermischer Statistik berechneten Atomfaktoren, die man mit den experimentellen Werten vergleichen will, für Atome im Ruhezustand gelten. Nimmt man die wellenmechanische Ladungsverteilung als richtig an, dann sprechen die Versuche für Nullpunktsenergie. Dies haben James, Waller und Hartree (9) an *NaCl* und James, Brindley und Wood (11) an *Al* gezeigt. Vergleiche Fig. 14.

Zwischenbemerkung über primäre Extinktion. Wir haben als wesentliche Voraussetzung eingeführt, daß das Kriställchen so klein ist, daß für kein Atom die aus dem Gitter zugestrahlte Amplitude in Betracht kommt gegenüber der von außen einfallenden; das ist, wenn man als heute erreichbare Meßgenauigkeit 1 Proz. ansieht, praktisch der Fall bis zu einigen hundert Atomschichten. Wird der Kristall größer, so tritt eine Art Rückkoppelung ein, welche die „Resonanzkurve" $R(\vartheta')$ vollständig verändert. Der Effekt ist dann der, daß Q kleiner wird als der Ausdruck (3) angibt (Primäre Extinktion). Wir schreiben dafür dann Q'. Darwin hat einen Korrektionsfaktor $\varkappa$ zu (3) angegeben:

$$Q' = Q \cdot \varkappa; \quad \varkappa = \frac{\tanh mq}{mq}; \qquad (8)$$

$$q = n\bar{F} D\lambda \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} = \frac{n\bar{F}}{2}\left(\frac{\lambda}{\sin\vartheta}\right)^2 \cdot 2{,}82 \cdot 10^{-13},$$

worin m die Zahl der Netzebenenschichten (Identitätsperioden, nicht Atomschichten) bedeutet, die bei dieser Interferenz mitwirken,

D den Identitäts-Abstand. Dieser Ausdruck ist brauchbar bis etwa $\varkappa > 0{,}9$. Man sieht, daß die Wirkung der primären Extinktion außerordentlich rasch mit steigender Ordnung der Interferenz $\left(\text{wachsendem } \frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)$ abnimmt; ferner daß sie bei gleichem F stark vom Strukturfaktor abhängt. Für den Grenzfall sehr großer Kriställchen tritt die „Dynamische Theorie der Interferenzen" (12), (14a), (15) in Kraft, die über die Intensitäten wesentlich andere Aussagen macht.

Die dynamische Theorie ist unabhängig von Darwin (12) und Ewald (14a) ausgearbeitet worden. In unserer Ableitung haben wir die äußere Kristallbegrenzung wegen der vorausgesetzten Homogenität des Strahlenbündels nicht in die Rechnung einzubeziehen brauchen. Die Abgrenzung diente nur zur Vereinfachung der Rechnung. In der vollständigen Theorie bei großen Kristallen ist das aber notwendig und ebenso wichtig ist es, wie nun auf dieses Kristallstück der Strahl auffällt. Selbst in dem einfachen Fall eines rechtwinklig begrenzten Kristalles würden also sechs neue Parameter eingehen. Durchgeführt ist die Rechnung aber nur für eine unendlich ausgedehnte Kristallplatte für die beiden Fälle, daß an dieser Platte reflektiert wird und daß der Strahl wie bei einer Laue-Aufnahme hindurchtritt. Dieser Einfluß der Kristallbegrenzung ist der wesentliche Grund für die Gültigkeitsgrenze des Korrektionsfaktors $\varkappa$. Es ist dabei angenommen, daß die äußere Begrenzung etwa so lange keinen wesentlichen Einfluß ausübt, als noch kein merklicher Intensitätsunterschied sich für die Fälle: Durchtritt und Reflexion ergibt. Für sehr dicke Platten ergibt die Rechnung ein Verhältnis des Reflexionsvermögens wie 1 : 2.

Wir betrachten den Fall der Reflexion noch etwas genauer. Man muß dann zur Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten den Ausdruck Q für die Intensität in die beiden Polarisationsfälle zerlegen, also $Q = \frac{1}{2}(Q_\perp + Q_{\parallel})$, wobei dann $Q_{\parallel}$ sich durch den Faktor $\cos^2 2\vartheta$ von $Q_\perp$ unterscheidet. Entsprechend unterscheiden wir $q_\perp$ und $q_{\parallel}$, die nach Darwin sich ergeben zu:

$$q_{\perp,\parallel} = D\sqrt{Q_{\perp,\parallel}\frac{\cot\vartheta}{\lambda}}$$

und es wird dann:

$$Q = \frac{1}{2}\left(Q_\perp \cdot \frac{\tanh m q_\perp}{m q_\perp} + Q_{\parallel}\cdot\frac{\tanh m q_{\parallel}}{m q_{\parallel}}\right). \quad (9)$$

Man sieht leicht, daß daraus für kleine Werte von m der Ausdruck (8) folgt, da für kleine Werte von ϑ in $Q_{\parallel}$ der Faktor $\cos^2 2\vartheta$ gleich 1 gesetzt werden darf und für große Werte von ϑ (hohe Ordnungen) $\varkappa$ überhaupt nahe 1 wird[1]). Für große Werte von m können wir $\tanh m q = 1$ setzen; ferner schreiben wir $m_1 a \cdot m_2 a_2 \cdot m_3 a_3$ für δV und erhalten, wobei jetzt $a_3 = D$ ist:

$$\overline{R} = Q\,\delta V = \frac{1}{2} m_1 a_1 \cdot m_2 a_2 \cdot m_3 a_3 \cdot \frac{1}{m_3 a_3} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{2\cot\vartheta}{\lambda}}} \cdot \frac{e^2}{m c^2} \cdot \frac{\overline{F}\,\lambda^{3/2}\cdot n}{\sqrt{\sin 2\vartheta}}(1 + |\cos 2\vartheta|)$$

$$= m_1 a_1 \cdot m_2 a_2 \frac{e^2}{m c^2}\frac{\lambda^2 \cdot \overline{F}\cdot n}{2\cdot\cos\vartheta}(1 + |\cos 2\vartheta|).$$

$m_1 a_1 \cdot m_2 a_2$ ist die von dem einfallenden Strahl von dem Querschnitt f bestrahlte Fläche, also gleich $f/\sin\vartheta$ und deshalb ist die reflektierte Leistung, da $J \cdot f = P$:

$$E\omega = I\cdot\overline{R} = P\cdot\frac{e^2}{m c^2}\cdot\frac{\lambda^2\,\overline{F}\cdot n}{2}\cdot\frac{(1+|\cos 2\vartheta|)}{2\cos\vartheta\cdot\sin\vartheta}. \quad (10)$$

Dieser Ausdruck ist bis auf einen hinzuzufügenden Faktor $\frac{8}{3\pi}$, welcher wegen einer geringfügigen Vernachlässigung fehlt, derjenige der dynamischen Theorie für Reflexion an einer ausgedehnten Platte ohne Berücksichtigung der Wärmebewegung und der Massenabsorption[2]). Vergleichen wir ihn mit dem entsprechenden Ausdruck Gleich. (3), so sehen wir, daß er bei Einsetzen vernünftiger Werte rund einige hundertmal kleiner ist. Man versteht also leicht, warum die Intensitäten an Einkristallen im allgemeinen unberechenbar sind. Kristalle die in dieser Hinsicht der dynamischen Theorie gehorchen, sind aber noch nicht mit Sicherheit gefunden worden. Denn auch ein normaler großer Kristall besteht aus vielen kleinen Kriställchen, die mit annähernd gleicher Orientierung zusammengefügt sind (Mosaikstruktur). Meistens sind diese aber auch wieder nicht klein genug, um wenigstens bei niederen Ordnungen der entwickelten elementaren Theorie zu folgen. Da man aber allgemein nicht in der Lage ist, die Größe der Kriställchen zu kennen, läßt sich für einen großen Kristall $\overline{R}$ nur roh abschätzen. Der einzig allgemein sichere Weg ist demnach,

1) Will man den Wärmeeinfluß berücksichtigen, so ist allgemein für Q der Wert Q_T nach (4) einzusetzen; für kleine Werte von m ist er aber aus den gleichen Gründen wie der Polarisationsfaktor in $q_{\perp,\parallel}$ zu vernachlässigen.

2) Der Einfluß der Massenabsorption ist nicht sehr groß, da die Extinktion für sich eine weit größere Schwächung der eindringenden Strahlung bewirkt. Die dynamische Theorie unter Berücksichtigung der Massenabsorption ist in Arbeiten von Prins (71) durchgeführt worden.

Untersuchungen an Kristallpulvern zu machen, dessen zulässige Teilchengröße nach Gleich. (8) bestimmt und dessen wirkliche Größe mit anderen Methoden gemessen wird.

Andererseits dürfen auch die Kriställchen nicht zu klein sein, da sonst wegen Verbreiterung die einzelnen Interferenzen nicht mehr trennbar sind. Hat ein Kriställchen zwar die richtige Größe, ist aber durch innere Spannungen der vorausgesetzte regelmäßige Aufbau gestört, so gilt natürlich Gleich. (3) ebenfalls nicht mehr.

3. Anwendung auf die wichtigsten Spezialfälle.

a) Pulvermessungen. In Fig. 2 ist eine Netzebene gezeichnet, an welcher der von links kommende Röntgenstrahl gespiegelt werden soll. D ist der Durchstoßungspunkt der Ebenennormale mit der Einheitskugel. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine willkürlich orientierte Ebene unter dem Winkel ϑ' von dem Strahl getroffen wird, ist gleich

$$\frac{1}{4\pi}\, 2\pi \sin\chi\, d\chi = \frac{1}{2}\cos\vartheta'\, d\vartheta'.$$

Dabei ist schon berücksichtigt, daß sie um die x-Achse gedreht werden darf. Unter dem Winkel ϑ' reflektiert sie die Leistung $I \cdot R(\vartheta')$, also ist die wahrscheinlich reflektierte Leistung

$$\tfrac{1}{2} I \cdot R(\vartheta') \cos\vartheta'\, d\vartheta'.$$

Da aber für eine Interferenz in der Umgebung von ϑ alle Winkel in Frage kommen, ist die

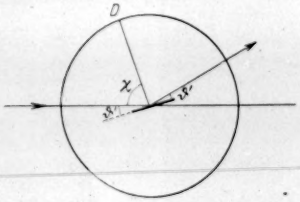

Fig. 2.

gesamte für die betrachtete Interferenz zu erwartende Leistung gleich dem Integral über ϑ'. Bei der Integration ist zu bedenken, daß $R(\vartheta')$ eine im Vergleich zu $\cos\vartheta$ sehr rasch veränderliche Funktion ist d. h. nur in einem so kleinen Winkelbereich erhebliche Werte hat, daß wir in diesem $\cos\vartheta'$ als konstant gleich $\cos\vartheta$ ansehen können, also ist die wahrscheinliche Leistung gleich:

$$\tfrac{1}{2} I \int R(\vartheta') \cos\vartheta'\, d\vartheta' = \tfrac{1}{2} \cdot I \cos\vartheta \int R(\vartheta)\, d\vartheta = \tfrac{1}{2} \cdot I \cdot \cos\vartheta \cdot \bar{R}.$$

Da nun p (Flächenhäufigkeitsfaktor) gleichwertige Flächen in dem Kriställchen vorhanden sind, werden wir in dem ganzen Debyering die Leistung

$$\frac{p}{2} I \cos\vartheta\, \bar{R} = \frac{p}{2} I \cdot Q \cdot \cos\vartheta \cdot \delta V$$

zu erwarten haben. Auch dieser Ausdruck ist, wie man leicht gemäß den in Abschnitt 1. angestellten Überlegungen sieht, unabhängig von der Winkelbreite der einfallenden Strahlung, wenn man nur unter I die Intensität, also die gesamte an der Stelle des Kristalls durch die Flächeneinheit transportierte Leistung versteht. Statt nun die in den ganzen Debyering gestreute Leistung zu messen, treffen wir unsere Meßanordnung lieber so: Wir stellen im Abstand r von dem Kriställchen den Spalt unserer Ionisationskammer so auf, daß der Spalt in der Richtung ϑ' so breit ist, daß der ganze Bereich, in dem die Intensität merklich ist, hineingeht. Senkrecht dazu möge er die Höhe h haben. Dann ist der Bruchteil der aufgefangenen Debyelinie $= h/r \sin 2\vartheta \cdot 2\pi$, also fangen wir die Leistung auf

$$I\,\delta V \cdot Q_D = I \cdot \frac{p}{2} \cdot Q \cdot \cos\vartheta \frac{h}{2\pi r \sin 2\delta}\, \delta V = I Q \frac{p h}{8\pi r \sin\vartheta}\, \delta V. \tag{11}$$

Diese Beschreibung gilt auch für die photometrisch gemessene Schwärzung eines Debyefilms, wenn man wie üblich, als Maß die unter einem Berg der Photometerkurve liegende Fläche betrachtet.

Praktisch kann man natürlich nicht ein einziges Kriställchen nehmen und die Messung daran so oft wiederholen, bis die Statistik gilt, sondern wird von vornherein eine Menge Teilchen nehmen, bei der die unregelmäßige Verteilung von vorneherein da ist. Der einzige Unterschied ist, daß dann die einzelnen Kriställchen sich gegenseitig Licht wegnehmen, man also die Absorption berücksichtigen muß. Wir führen das für die drei wichtigsten Fälle durch:

α) Aus dem Pulver ist ein Plättchen von der Dicke g hergestellt, seine Fläche soll größer sein als der Querschnitt des Strahlenbündels an der Stelle des Präparates. Ist P die gemessene Leistung des Strahlenbündels, so ist seine Intensität $I = P/f$. Das Plättchen wird nun, wie Fig. 3 zeigt, symmetrisch in den Strahlengang gestellt. Für jedes Volumenelement ist dann der Absorptionsweg der gleiche, nämlich $g/\cos\vartheta$. Die Summation über alle Volumenelemente ergibt das durchstrahlte Volumen, nämlich $f \cdot g \cdot \frac{1}{\cos\vartheta} \cdot v$, wenn v das in der Volumeneinheit enthaltene wirkliche Kristallvolumen ist. Enthält das Prä-

parat keine Beimengungen, so ist v aus der gemessenen Dichte ϱ' des Präparates und der bekannten wirklichen Dichte ϱ der Kristallsorte zu bestimmen: $v = \frac{\varrho'}{\varrho}$, sind weitere Stoffe in dem Plättchen enthalten (was nichts schadet und zum Vergleich zweier Stoffe oft nützlich ist) so muß man noch die Dichten der Beimengungen und

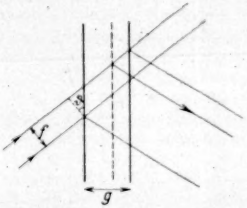

Fig. 3.

die Gewichtsverhältnisse kennen. Ferner brauchen wir noch den Absorptionskoeffizienten des Präparates μ. Alle diese Daten sind leicht festzustellen. Wir erhalten also für die in der Interferenz in die Kammer fallende Leistung:

$$\bar{R}_\alpha \cdot P = P_\alpha = \frac{P}{f} \cdot e^{-\mu \cdot \frac{g}{\cos\vartheta}} \cdot Q_D \frac{f \cdot g}{\cos\vartheta} \cdot v = P \cdot Q \cdot \frac{p h g}{4\pi r \sin 2\vartheta} v \cdot e^{-\frac{\mu g}{\cos\vartheta}}. \quad (12)$$

Mißt man die Leistung des einfallenden Strahles bei in derselben Weise vorgestelltem Präparat, so ist in P^* schon die Absorption berücksichtigt, der Faktor $e^{-\frac{\mu g}{\cos\vartheta}}$ fällt also weg. Meßtechnisch wird diese Vereinfachnug nicht immer möglich sein.

β) Ist das Präparat so dick, daß in ihm der einfallende Strahl praktisch völlig verschluckt wird, so werden wir es lieber wie in Fig. 4 auf-

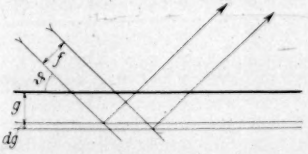

Fig. 4.

stellen. Die aus einer Schicht von der Tiefe g kommenden Interferenzstrahlen müssen im ganzen den Absorptionsweg $2g/\sin\vartheta$ zurücklegen. Das in der Tiefe g durchstrahlte Volumen ist $v \cdot f\, dg/\sin\vartheta$. Wir erhalten also als gesamte in die Kammer fallende Leistung

$$\bar{R}_\beta \cdot P = P_\beta = \int_0^\infty dg \cdot \frac{P}{f} e^{-\frac{2g\mu}{\sin\vartheta}} \cdot \frac{f \cdot v}{\sin\vartheta} \cdot Q_D = P \frac{Q_D v}{2\mu} = P \cdot Q \frac{p h v}{16\pi\mu r \sin\vartheta}. \quad (13)$$

γ) Ein kreiszylindrisches Stäbchen, Fig. 5, mit dem Durchmesser g und der (meistens durch die Begrenzung des einfallenden Strahles gegebenen) wirksamen Höhe s werde senkrecht zur Achse durchstrahlt. I bestimmt sich wieder aus Leistung und Querschnitt des einfallenden Strahls. Messen wir in der Gegend des Äquators, so ist der Absorptionsweg für ein Volumenelement $l(f) = l_1 + l_2$ nur bestimmt von den

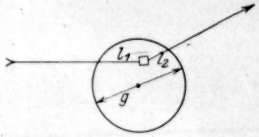

Fig. 5.

ebenen (z. B. Polarkoordinaten) Koordinaten des Flächenelements. Wir erhalten also für die in die Kammer gestreute Leistung:

$$\bar{R}_\gamma \cdot I = P_\gamma = v \cdot I \cdot s \int e^{-l(f)\mu} \cdot Q_D \cdot df \quad (14)$$

$l(f)$ läßt sich noch leicht analytisch ausdrücken. Dagegen ist die Integration nicht mehr geschlossen, sondern nur graphisch durchzuführen, wobei es dann u. U. zweckmäßig ist, auch $l(f)$ graphisch zu bestimmen. Für sehr große oder sehr kleine Werte von μ sind in der Literatur des öfteren Näherungsformeln angegeben (16a bis d). Für genügend kleine Werte von μ und g z. B. kann man mit genügender Genauigkeit einen von ϑ unabhängigen Mittelwert des Absorptionsfaktors benutzen.

Während bei α und β wegen der Gleichwertigkeit aller Querschnittselemente eine Inhomogenität des einfallenden Strahlenbündels ohne Einfluß ist, muß hier auf die Homogenität geachtet werden. Der große Vorteil ist aber, daß die Stellung des Präparates für alle Ordnungen die gleiche ist.

b) Messungen an Einkristallen.

Mit einer gleich zu besprechenden und allerdings sehr wesentlichen Einschränkung können wir die Überlegungen von 3. α und 3. β auch auf den Fall übertragen, daß wir Messungen an entsprechend aufgestellten Einkristallen machen statt an Pulver. Wir verstehen dann unter Einkristall ein Aggregat von annähernd (d. h.

bis auf einige Sekunden) gleichorientierten Kriställchen (Mosaikkristall). Wir haben lediglich an Stelle von $Q_D I \delta V$, der von einem willkürlich orientierten Kriställchen in die Ionisationskammeröffnung wahrscheinlich gestreuten Leistung, $\frac{Q I \delta V}{\omega}$ zu setzen, und erhalten dann gemäß den Überlegungen des ersten Abschnittes, die während des Durchdrehens in die Kammer gestreute Arbeit, vorausgesetzt, daß die Kammeröffnung groß genug ist, den ganzen Interferenzstrahl aufzunehmen. Die Figuren 3 und 4 sind dabei so zu verstehen, daß die Drehachse senkrecht auf der Zeichenebene steht und die zu messende Netzebenenschar senkrecht bzw. parallel zur Begrenzung des Plättchens liegt. Wir erhalten also für den Fall des symmetrischen Durchtrittes:

$$E = \frac{P}{\omega} \cdot e^{-\mu \frac{g}{\cos \vartheta}} Q \frac{g}{\cos \vartheta} \quad \text{oder}$$
$$\frac{E\omega}{P} = Q \cdot \frac{g}{\cos \vartheta} e^{-\mu \frac{g}{\cos \vartheta}} \qquad (15)$$

und für den Fall der symmetrischen Reflexion:

$$E = \frac{P}{\omega} \cdot \frac{Q}{2\mu} \quad \text{oder} \quad \frac{E\omega}{P} = \frac{Q}{2\mu} = \bar{R}_d. \qquad (16)$$

Bei dieser Überlegung ist aber ein wesentlicher Punkt vernachlässigt worden: die „sekundäre Extinktion". Wir haben nämlich angenommen, daß wir hier den gewöhnlichen Schwächungskoeffizienten einsetzen dürften. Das ist aber in den meisten Fällen nicht angängig. Denken wir uns in dem Fall der Reflexion den Kristall in lauter der Grenzfläche parallele Schichten zerlegt. Nähert sich ϑ' dem Glanz-

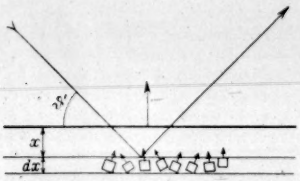

Fig. 6.

winkel so wird in jeder Schicht etwas reflektiert und der Betrag der reflektierten Intensität geht zusätzlich dem Strahlenbündel verloren, es wird also mehr „absorbiert", der Absorptionskoeffizient erscheint erhöht und zwar um einen vom Winkel abhängigen Betrag. In Fig. 6 ist eine Kristallschicht, mit wenig verschieden orientierten Kriställchen, schematisch dargestellt. Der Mittelwert der Normalen der einzelnen Kriställchen steht definitionsgemäß senkrecht auf der makroskopischen Fläche, die wirklichen Richtungen der einzelnen Kriställchen schwanken aber um diesen Wert; uns interessiert nur die Abweichung in der Richtung ϑ'. Fällt der Strahl unter dem Winkel ϑ' auf, so reflektiert jedes Kriställchen nach Maßgabe seiner Reflexionskurve (Abschn. 1). Ob bei einem bestimmten Wert von ϑ' im ganzen viel oder wenig reflektiert wird, hängt davon ab, 1. wie groß die einzelnen Kriställchen sind bzw. wie ihre Reflexionskurve aussieht, 2. wie gut die einzelnen Kriställchen gegeneinander ausgerichtet sind. Je schlechter der Kristall ist, d. h. je mehr die Richtungen schwanken und je breiter die Reflexionskurve des einzelnen Kristalls ist[1]), um so weniger wird der jeweils wegreflektierte Anteil gegen den massenabsorbierten durch μ gegebenen eine Rolle spielen. Andererseits ist die wegreflektierte Intensität natürlich auch um so größer, je größer die beim ganzen Durchdrehen reflektierte Leistung ist. Also: Die Interferenzintensitäten werden um so besser die Formel (16) erfüllen je schlechter ein Kristall, je kleiner Q d. h. je höher die Ordnung, und je größer die Massenabsorption ist. In erster Näherung kann der sek. Extinktion dadurch Rechnung getragen werden, daß μ um ein mit Q proportionales Glied erhöht wird (13). Schlechte Kristalle wie Steinsalz und Aluminium-Einkristalle pflegen aber in höheren Ordnungen, z. B. von (600) an die Formel (16) zu erfüllen. Bei Einkristallen kennt man also erstens die Größe der Kriställchen nicht, weiß also nicht, ob primäre Extinktion vorliegt. Außerdem weiß man nicht wie die Kriställchen orientiert sind, wie man also die sekundäre Extinktion berücksichtigen soll; wenn man sich dagegen durch Vergleich der Intensitäten mit an Pulvern gemessenen davon überzeugt hat, daß man die Extinktion nicht mehr zu berücksichtigen braucht, so kann man für alle höheren Ordnungen unbedenklich die Formel (16) anwenden und so den Meßbereich auf größere Werte von $\sin \vartheta / \lambda$ erweitern als es an Pulvern aus Intensitätsgründen möglich wäre.

4. Zusammenhang von Atomfaktor und inneratomarer Ladungsverteilung.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir Beziehungen zwischen beobachtbaren Intensitäten und Daten über die Kristallgitter abgeleitet, in denen als einzige unbekannte Größe die Größe F, das Streuvermögen der Atome auftritt, das also aus den Versuchen bestimmt

1) Experimentell läßt sich (bei geringer primärer Extinktion) der Wert der sekundären Extinktion durch Messung an verschieden dicken Kristallplatten bestimmen [Bragg (29 a u. b)].

werden kann. Die Größe F war dabei so definiert worden, das ein klassisch streuendes punktförmiges Atom den Wert $F = Z$ (Z Zahl der Streuelektronen) ergeben würde. Qualitativ kann man nun das Ergebnis der Versuche so beschreiben, daß F zwar dieselbe Größenordnung hat, wie Z, daß es aber immer kleiner ist als Z und mit wachsendem $\sin\vartheta/\lambda$ abnimmt. Qualitativ kann man angeben, daß für die niederste beobachtete Ordnung F in der Gegend von $^2/_3\ Z$ liegt, bei den höchsten beobachtbaren Ordnungen einen Wert in der Gegend $^1/_5\ Z$ erreicht. Die wirklichen Größen sind natürlich von Atom zu Atom verschieden. Ferner ist bis auf Ausnahmen (Frequenzabhängigkeit und Abweichung der Atome von der Kugelsymmetrie) stets beobachtet worden, daß der Atomfaktor F nur eine Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ ist, das heißt: 1. er hängt nicht von der besonderen Richtung des einfallenden und austretenden Strahles ab, sondern nur von dem Abbeugungswinkel bei einer bestimmten Wellenlänge und 2. er hängt nur von dem Verhältnis $\sin\vartheta/\lambda$ ab, also nicht von dem Winkel oder der Wellenlänge allein. Wir deuten die Abweichung des Atomfaktors F von der Atomnummer Z als bedingt durch die endliche Größe der Atome, als Interferenzvorgang zwischen den Volumenelementen des Atoms. Wir nehmen also an, jedes Ladungsvolumenelement der verschmierten Atome streut so wie es klassisch als freies Ladungselement streuen würde. Gegen diese Voraussetzung sind zwei Einwände zu erheben. Erstens, daß in der Röntgenspektroskopie ja Eigenfrequenzen beobachtet werden. Rückt die Frequenz der einfallenden Welle in die Nähe einer Eigenfrequenz des Atoms (K-, L- usw. -Kante), so werden wir anomale Verhältnisse zu erwarten haben, und es hat sich gezeigt, daß die Eigenfrequenzen teilweise einen recht erheblichen Einfluß auf den Atomformfaktor haben (Frequenzabhängigkeit des Atomformfaktors). Für Frequenzen, die groß sind gegenüber der Frequenz der K-Absorptionskante des streuenden Atoms, werden jedoch die Ladungselemente als frei angesehen werden können. Diese Annahme $\nu \gg \nu_k$ liegt der folgenden Ableitung des Atomformfaktors aus der Ladungsverteilung zugrunde. Der zweite Einwand bezieht sich darauf, daß insbesondere bei leichten Elementen ein erheblicher Teil der einfallenden Strahlung nicht klassisch, sondern „Compton"-mäßig gestreut wird. Es geht aber sowohl aus der Hartree-Wallerschen Dispersionstheorie wie auch aus den Versuchen (gute Übereinstimmung der gemessenen Atomformfaktoren mit der Berechnung, gleicher Atomformfaktor z. B. bei Beryllium für Cu- und Mo-K-Strahlung) die Richtigkeit der obigen Annahme hervor. Der Comptoneffekt ist nur insofern zu berücksichtigen als der Wert des Schwächungskoeffizienten dadurch beeinflußt wird.

Aus dieser Deutung ergibt sich zwangsläufig die Bedingung 2. Die Bedingung 1. sagt darüber hinaus, daß die Atome, soweit sie für die Interferenzen in Frage kommen, als kugelsymmetrisch anzusehen sind. Die Größe F ist damit eindeutige Funktion der Ladungsverteilung im Atom und die erste Aufgabe ist jetzt, die Beziehung für den Fall kugelsymmetrischer Atome herzuleiten.

a) Eine ebene Welle, mit der Wellenlänge λ und der Richtung $\mathfrak{s}$ (Einheitsvektor) falle auf ein Atom mit dem Mittelpunkt M. Wir interessieren uns für die in der Richtung $\mathfrak{s}_0$ (Ablenkungswinkel 2ϑ) gestreute Amplitude. Das Atom sei kugelsymmetrisch, wir können also seine Ladungs- und Massenverteilung dadurch beschreiben, daß wir angeben, zwischen r (Abstand vom Mittelpunkt) und $r + dr$ liegen $D(r)\,dr$ Elektronen. Daß wir von Elektronen sprechen, setzt nur Ladungs- und Masseneinheit fest. Wir denken an kontinuierliche Verteilung. Gemäß der Definition von F gibt dann ein Volumelement mit X Elektronen, unter Weglassung der Phase, zu F den Beitrag X. Ein am Punkte P gestreuter Strahl hat gegen den im Mittelpunkt

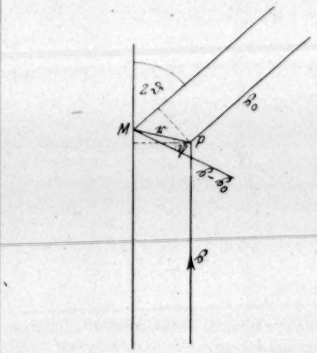

Fig. 7.

gestreuten Strahl die Wegdifferenz $-\mathfrak{r}\,\mathfrak{s} + \mathfrak{r}\,\mathfrak{s}_0$ (Fig. 7). Die von einem Volumenelement $d\tau$ bei P gestreute Amplitude in Einheiten von F gemessen ist also

$$= \frac{D(r)}{4\pi r^2}\,d\tau \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0\,\mathfrak{r})}. \qquad (17)$$

Wir haben nun die Amplitude über die ganze Kugel zu integrieren. Wir benutzen Polarkoordinaten um M, und $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$ als Achse, ψ sei

der Winkel zwischen $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{r}$, und φ das Azimut, dann erhalten wir

$$F = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\psi \, \frac{D(r)}{4\pi r^2} e^{+\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot 2r \cos\varphi \sin\vartheta} \cdot r^2 \sin\psi,$$

da

$$(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0, \mathfrak{r}) = -r \cos\psi \cdot 2 \sin\vartheta,$$

also wenn

$$\frac{4\pi \sin\vartheta}{\lambda} = \Phi$$

$$F = \int_0^\infty dr \cdot \frac{\sin \Phi r}{\Phi r} D(r). \qquad (18)$$

Die Integration über r läßt sich allgemein nicht ausführen, da $D(r)$ im allgemeinen nicht analytisch gegeben ist, bzw. gerade bestimmt werden soll. Ist es bekannt, z. B. beim H und bei wasserstoffähnlichen Atomen aus der Schrödingergleichung, sonst aus den Berechnungen nach Hartree oder Fermi, so ist die Integration, mit Φ als Parameter jedenfalls graphisch leicht auszuführen. Wir sind also in der Lage, bei bekannter Ladungsverteilung F zu ermitteln. Ebenso können wir auch aus bekanntem F die Ladungsverteilung berechnen. Gemäß der Reziprozitätsformel des Fourierschen Integraltheorems (69) schreiben wir Ausdruck (18) in der Form

$$\Phi F = \int_0^\infty \frac{D(r)}{r} \cdot \sin \Phi r \, dr \qquad (19)$$

und lesen daraus ab

$$\frac{D(r)}{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Phi F(\Phi) \sin \Phi r \cdot d\Phi$$

oder

$$D(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Phi r \cdot F(\Phi) \sin \Phi r \, d\Phi. \qquad (20)$$

Zunächst sehen wir, daß F tatsächlich nur eine Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ ist. Ferner sehen wir, daß der Integrand umgekehrt Φr proportional ist, also für große Werte von Φ nur der kernnahe Teil des Atoms einen erheblichen Beitrag liefert und daß das Atomäußere nur bei kleinen Φ Werten von Einfluß ist. Bei Kristallinterferenzen legt die niedrigste auftretende Ordnung den kleinsten meßbaren Wert von $\sin\vartheta/\lambda$ eindeutig fest, d. h. der Messung zugänglich ist nur die Ladungsverteilung des Kristallinnern, also z. B. bei *Be* noch die K, aber kaum mehr die L Elektronen, auf keinen Fall (bei normaler Meßgenauigkeit) z. B. bei größeren Atomen der Ionisierungszustand. Das ist auch der Grund, warum im allgemeinen mit Kugelsymmetrie gerechnet werden kann, denn Abweichungen von der Kugelsymmetrie sind erst für kernferne Teile zu erwarten. Prinzipiell hängt natürlich die Grenze von der erreichbaren Meßgenauigkeit ab.

Dasselbe Bild ergibt sich natürlich aus Gl. (20). Hier steht unter dem Integranden der Faktor Φr und da F nur für genügend große Werte von Φ meßbar ist, können wir $D(r)$ nur für kleine Werte von r ermitteln.

Es ist also gleichwertig, ob wir zuerst F messen und daraus die Ladungsverteilung ermitteln, oder ob wir das gemessene F direkt mit einer aus berechneter Ladungsverteilung gewonnenen F Kurve vergleichen. Praktisch hat es sich mehr eingeführt, von der F Kurve direkt zu reden.

Der experimentelle Weg zur Ermittelung der F Kurve und der Ladungsverteilung ist damit gegeben. Theoretisch gibt es die drei Wege die wir schon genannt haben.

b) Für ein wasserstoffähnliches Atom mit der effektiven Kernladung Z und Z' wasserstoffähnlich gebundenen Elektronen im Grundzustand ergibt die Schrödingergleichung:

$$D(r) = Z' \frac{4}{a_0^3} \cdot r^2 \cdot Z^3 e^{-\frac{2rZ}{a_0}}; \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot \qquad (21)$$

Wir erhalten daraus:

$$F = Z' Z^3 \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{1}{\Phi} \int_0^\infty r e^{-\frac{2rZ}{a_0}} \cdot \sin \Phi r \cdot dr.$$

Die Integration können wir ausführen, wenn wir $\sin \Phi r$ komplex schreiben und erhalten dann

$$F = \frac{\frac{4 Z' Z^3}{a_0^3 \Phi} \cdot 2\Phi \frac{2Z}{a_0}}{\left[\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^2 + \Phi^2\right]^2} = \frac{Z'}{\left[1 + \left(\frac{a_0 \Phi}{2Z}\right)^2\right]^2} \cdot \qquad (22)$$

Für schwerere Atome haben Thomas und Hartree Methoden der Berechnung angegeben, die das Gemeinsame haben, daß sie zwar Gedanken der Quantenmechanik benutzen, aber zunächst keine konsequente Näherungen der Quantenmechanik darstellen; sie haben insofern Ähnlichkeit mit dem Bohrschen Atommodell. Beide haben das gemeinsam, daß ihre Methoden später quantenmechanisch gerechtfertigt und verbessert worden sind, Thomas von Dirac, Hartree von Gaunt und Fock, daß aber auf Grund der Verbesserungen Berechnungen bisher nicht ausgeführt worden sind.

Die Hartreesche Methode scheint allgemein, die Thomassche für schwere Atome eine gute Näherung zu geben. Beide suchen die Ladungs-

verteilung auf Grund von Differentialgleichungen im dreidimensionalen Raum zu gewinnen, auf Grund der Voraussetzung, bzw. für solche Zustände, daß sie Kugelsymmetrie hat. Für eine solche Verteilung sind von vorneherein gegeben 1. die Randbedingungen, daß sie im unendlichen geeignet verschwindet und daß sie sehr nah am Kern nur durch das Potential des Kernes beeinflußt wird. 2. soll die Poissonsche Beziehung zwischen Potential und Ladungsverteilung gelten $\Delta V = -4\pi\varrho$. Was noch fehlt ist also eine zweite Beziehung zwischen Potential und Ladung.

c) Thomas (18) benutzt dazu Überlegungen, die später unabhängig von ihm Fermi verallgemeinert hat, zur Fermischen Statistik. Da die Elektronenatmosphäre um den Kern sehr dicht ist, können wir sie als völlig entartetes Gas ansehen in dem alle möglichen Impulszustände pro Einheitszelle des Phasenraumes 2mal (2mal wegen des Spins) vertreten sind und wegen des Pauliverbots auch nur zweimal; also wenn der höchstzulässige Impulsbetrag $p_{\max}$ ist, haben wir pro Volumeneinheit

$$n = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi p_{\max}^3}{h^3}$$

Elektronen. Der maximal zulässige Impuls ergibt sich daraus, daß die Gesamtenergie eines Elektrons $H = \frac{1}{2m} \cdot p^2 - eV$, wenn V das Potential ist, nie positiv werden darf (sonst würde es wegfliegen) also $p_{\max} = (2meV)^{1/2}$. Zusammen mit der Poissonschen Beziehung erhalten wir daraus für die Ladungsdichte die Differentialgleichung

$$4\pi ne = \Delta V = 4\pi e \frac{2}{h^3} \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot (2meV)^{3/2}. \quad (23)$$

Diese ist von Thomas und Fermi integriert worden. Die Integration braucht aber nur einmal vollzogen zu werden, da sich aus einer bekannten Ladungsverteilung alle andern durch einfache algebraische Operationen gewinnen lassen.

Das Ergebnis kann geschrieben werden:

$$n = aZ^{2/3} \cdot \frac{1}{r^{3/2}} \cdot \varphi^{3/2}(r \cdot Z^{1/3} \cdot b);$$
$$a = \frac{2^{3/2}\pi m^{3/2} e^3}{3h^3} \qquad b = \frac{2^{13/3}\pi^{4/3} me^2}{3^{2/3}h^2}, \quad (24)$$

wobei $\varphi(x)$ eine bei Fermi (19) tabulierte Funktion ist. Eine etwas anders definierte aber entsprechende Funktion findet sich in der Thomasschen Arbeit. Diese Eigenschaft bleibt nun auch erhalten, wenn wir von n zu F übergehen. Denn es ist

$$F = \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 n \frac{\sin \Phi r}{\Phi r}$$
$$= 4\pi a Z^{2/3} \int_0^\infty dr \cdot r^{1/2} \varphi^{3/2}(rZ^{1/3}b) \cdot \frac{\sin \Phi r}{\Phi r}. \quad (25)$$

Setzen wir

$$r = tZ^{-1/3};\ \chi = \Phi Z^{-1/3},$$

so erhalten wir

$$F = 4\pi a Z \int_0^\infty dt \cdot t^{1/2} \varphi^{3/2}(tb) \frac{\sin \chi t}{\chi t}, \quad (26)$$

also

$$F = Z \cdot H(\chi),$$

wobei $H(\chi)$ wieder eine tabulierte Funktion ist, aus der wir für jedes Φ und Z den F-Wert entnehmen können. Der Gl. 26 entsprechende Tabellen bzw. Kurven finden sich bei Bragg und West (20), bei Debye (21) und bei James-Brindley (70). Wir haben also eine Standard F-Kurve, aus der wir jeweils die gesuchte finden können.

d) Die Methode von Hartree (22a—c) liefert keine allgemeinen Werte, sondern macht für jedes Atom einzeln die Rechnung nötig. Sie stellt ein Verfahren sukzessiver Näherung dar, dessen Grundgedanke der folgende ist.

Hartree geht von der Vorstellung aus, daß das atomare Feld so beschaffen sein muß, daß jedes herausgegriffene Elektron im Felde des Rumpfes die Schrödingergleichung erfüllen muß.

Es sei also die gesamte Ladungsverteilung gegeben, und es sei auch bekannt, wie sich diese Ladungsverteilung auf die K-, L-, M- usw. Elektronen verteilt. Es wird nun gefordert: Berechne ich die Ladungsverteilung eines Elektrons gemäß der Schrödingerschen Gleichung für ein Feld, das der angenommenen Ladungsverteilung minus der Ladungsverteilung eines K-Elektrons etwa entspricht, so soll die berechtete Ladungsverteilung gerade gleich der fehlenden Ladungsverteilung sein, wenn ich von der Lösung fordere, daß sie ein K-Elektron darstellt. Ein beliebig vorgegebenes Feld wird diese Bedingung natürlich nicht erfüllen. Das besondere Feld, das dieser Bedingung genügt, nennt Hartree „self consistent". Es ist also ein klassischer Ansatz mit wellenmechanischen Mitteln. (Wellenmechanisch ist sie z. B. deshalb nicht, weil alle Austauschwirkungen vernachlässigt sind.) Daß eine solche Ladungsverteilung wirklich eine Näherung der Quantenmechanik darstellt, ist nachträglich von Gaunt und Fock (22e) gezeigt worden. Die Rechnung geht so vor sich, daß von einer als erste Näherung angesehenen Ladungsverteilung (z. B. der Tho-

masschen) ausgegangen und dann zunächst für ein bestimmtes Elektron die Ladungsverteilung berechnet wird. Zu diesem Zweck entwickelt Hartree eine Methode, die Schrödingergleichung für ein beliebiges kugelsymmetrisches Feld angenähert zu lösen. Aus der Abweichung zwischen der erhaltenen und der vorausgesetzten Ladungsverteilung wird die Ladungsverteilung korrigiert

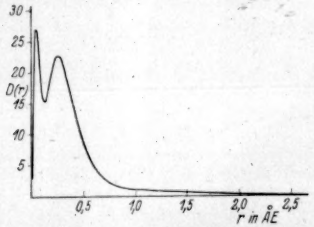

Fig. 8. Radiale Ladungsverteilung von Al^{++} nach Hartree berechnet.
(Aus James-Brindley-Wood l. c.)

und die Rechnung beginnt von neuem, bis genügende Übereinstimmung zwischen vorausgesetzter und erhaltener Ladungsverteilung sich ergibt.

Durchgeführt sind solche Berechnungen an *He*, *Li*, *O*, F^-, *Na*, Na^+, Al^+, Al^{++}, Al^{+++}, Fig. 8 und Fig. 9, Si^{+4}, Cl^-, K^+, Ca^{++}, Rb^+.

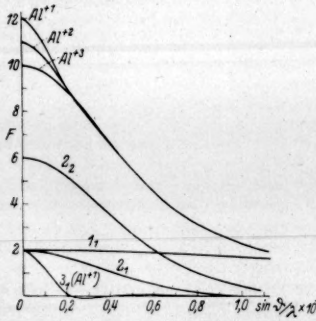

Fig. 9. Beiträge der einzelnen Elektronengruppen zum Atomfaktor von *Al*.
(Aus James-Brindley-Wood l. c.)

Die Hartreesche Methode ist zweifellos die beste bisher entwickelte allgemeine Methode zur Behandlung des Vielelektronenproblems. Tabellen über Atomfaktoren, die sowohl die Ergebnisse der Hartreeschen wie der Thomas-Fermischen Methode enthalten, haben James und Brindley (70) ausgearbeitet. James und Brindley haben ferner eine Methode angegeben, um durch Interpolation zwischen nach Hartree berechnete F-Kurven, diese auch für solche Atome anzugeben, für die unmittelbare Berechnungen nicht vorliegen. Die Interpolation wird für die einzelnen Elektronengruppen getrennt vorgenommen. Sie hat besondere Bedeutung für solche Atome, deren Ordnungszahl für die Anwendung der Thomasschen Formel noch zu nieder ist und liefert über die Thomassche hinaus die Beiträge der einzelnen Gruppen. Auch diese Ergebnisse sind in den genannten Tabellen enthalten.

III. Experimentelle Ergebnisse und Ergänzungen.

1. Experimentelle Ergebnisse.

a) Die in unseren Formeln auftretenden Meßgrößen lassen sich am zuverlässigsten mit dem von Bragg (23) entwickelten Ionisationsspektrometer bestimmen, bei dem die Leistung des Röntgenstrahls durch den Ionenstrom gemessen wird. Das Ionisationsspektrometer ist dem optischen Spektrometer ganz ähnlich gebaut, das Kollimatorrohr ist durch ein für Röntgenstrahlen geeignetes Spaltsystem, das Fernrohr durch die Ionisationskammer ersetzt. Der Tisch trägt einen Goniometerkopf, um den Kristall oder die Pulverpastille in die Drehachse einjustieren zu können. Die zum Primärstrahl senkrechte Drehachse des Tisches besitzt (für Messungen an Einkristallen) eine Antriebsvorrichtung zur Erzeugung einer gleichmäßigen Winkelgeschwindigkeit. Um geringe Intensitäten noch zuverlässig messen zu können, ist die Kammer mit einem Gas hoher Absorption (Methyljodid oder Argon) gefüllt und als Elektrometer, das oft in die Verlängerung der Achse gestellt wird, ein solches kleiner Kapazität verwendet. Die ionometrische Registrierung hat vor der photographischen den Vorzug, daß genügend große Intensitäten mit größerer Genauigkeit gemessen werden können. Die Ungenauigkeit ist bedingt durch die Genauigkeit der elektrometrischen Messung (evtl. Zeitmessung) zusammen mit der Notwendigkeit des Abzugs des kontinuierlichen Untergrundes, die Konstanz der einfallenden Strahlung u. a. Bei photographischer Intensitätsmessung muß der Film oder die Platte photometriert werden, wobei die Genauigkeit im wesentlichen durch die Photometrierung und die Gleichmäßigkeit der Emulsion gegeben ist. Erleichtert wird die Auswertung durch den weitgehend geradlinigen Verlauf der Gradationskurve bei Röntgenstrahlen. Photometriert man über eine Debyelinie am Äquator, so entspricht dem Flächeninhalt des Buckels der Photometerkurve die bei ionometrischer Messung in die Kammer fallende

Leistung bei unbekannter, aber für alle Ordnungen gleicher Spalthöhe und einfallender Leistung. Der Vorteil der photographischen Methode ist außer der leichteren Anwendung die summierende Eigenschaft des Bromsilbers, wodurch auch schwache Intensitäten (hohe Ordnungen) noch gemessen werden können. Absolute Messungen[1]) sind wegen der Notwendigkeit der Messung der einfallenden Intensität bisher nur ionometrisch ausgeführt worden; dazu muß die einfallende Strahlung durch Kristallreflexion monochromatisiert werden. Photographische Messungen können durch Vermischen des zu untersuchenden Materials mit bekanntem an absolute Messungen angeschlossen werden. Auch bei ionometrischen Messungen ist es oft zweckmäßig, die Leistung einer Interferenz nicht mit dem Primärstrahl direkt, sondern mit der eines bekannten Kristalls zu vergleichen. Wenn man nicht ganz sicher ist, daß die Vergleichssubstanz frei von primärer und sekundärer Extinktion ist (extrem feines Pulver), muß diese einmal vollständig absolut gemessen werden. Als Grenze der Meßgenauigkeit kann heute etwa 1 Proz angesehen werden.

b) Nach dem Gesagten lassen sich am einfachsten zuverlässige Ergebnisse für den Atomfaktor durch Messungen an feinen Pulvern gewinnen. Die historische Entwicklung hat einen anderen Weg genommen. Geklärt wurden die Intensitätsfragen insbesondere durch sorgfältige systematische Messungen aus der Braggschen Schule an *NaCl*-Einkristallen. Wir wollen über einige grundlegende Untersuchungen kurz berichten und die weiteren Untersuchungen in einer Tabelle zusammenfassen.

Obwohl *NaCl* ein binärer Kristall ist, war die Wahl des *NaCl* darum besonders glücklich, weil bei ihm (und vielleicht nur bei ihm) fast alle Individuen frei von primärer Extinktion sind. Dieser Punkt zusammen mit der Sorgfalt, mit der die Messungen und Berechnungen durchgeführt wurden, gibt der Arbeit von Bragg, James und Bosanquet (29a u. b) über die Intensitäten an *NaCl*-Einkristallen aus dem Jahre 1921 ihr besonderes Gewicht. In dieser Arbeit, die einen gewissen Abschluß aller bisherigen Arbeiten (13, 14, 24—28) darstellt, finden sich die ersten mehr als größenordnungsmäßig richtigen, absoluten *F*-Kurven über ein größeres Gebiet von $\sin\frac{\vartheta}{\lambda}$. Ergänzungsbedürftig war diese Arbeit besonders in zwei Punkten. Erstens mußte die Richtigkeit der Bestimmung der sekundären Extinktion (bestimmt durch Messungen an verschieden dicken Kristallplatten), sowie das Fehlen der primären Extinktion durch Pulvermessungen kontrolliert und zweitens mußte die angenommene Temperaturabhängigkeit experimentell geprüft werden.

Pulvermessungen an verschiedenen Halogensalzen wurden dann von Havighurst (30), Bearden (31) und Brentano (32) durchgeführt. Havighurst hat den Einfluß der Partikelgröße des Pulvers auf die Intensität an einigen Substanzen (*NaCl*, CaF_2, $CaCO_3$) untersucht. Für *NaCl*-Pulver findet er, daß sich die Werte für die verschiedenen Partikelgrößen einer gemeinsamen Grenze nähern, die praktisch bei einer Partikelgröße von etwa 10^{-3} cm erreicht wird. Dies beweist, daß schon diese Kriställchen frei von primärer Extinktion sind, die nach Rechnung erst bei einer Teilchengröße von etwa 10^{-5} cm verschwinden dürfte, wenn die Teilchen ideale Kriställchen wären. Dieser Grenzwert steht auch in Übereinstimmung mit den Werten von Bragg, James und Bosanquet an *NaCl*-Einkristallen, die auf sekundäre Extinktion korrigiert sind und beweist damit auch bei diesen das Fehlen primärer Extinktion. Messungen an CaF_2 und $CaCO_3$ zeigen, daß es dabei viel schwieriger ist, die primäre Extinktion zu vermeiden.

Ebenso haben Bearden und Brentano in sehr sorgfältigen Messungen an Einkristallen und Pulvern die Ergebnisse von Bragg, James, Bosanquet bestätigen können. Ferner wurden von diesen Autoren entsprechende Messungen an anderen Kristallen durchgeführt, von denen besonders eine Untersuchung von Bearden (31) an *Al*-Pulver zu nennen ist, bei der als erster die günstigsten Bedingungen für eine Atomfaktorbestimmung vorhanden sind und die außerdem ausgezeichnet durchgeführt ist. (Absolute Messungen an sehr feinem Pulver. Kubisches Gitter mit nur einer Atomsorte.) (1927). Fig. 10.

Die Klärung des Einflusses der Temperatur wurde im wesentlichen durch die Arbeiten von James-Firth (33) und James-Waller (8) über die Temperaturabhängigkeit der Intensität der *NaCl*-Interferenzen vollzogen. Messungen bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen einerseits, Berechnungen unter Berücksichtigung der Verschiedenheit des Temperatureinflusses auf die *F*-Werte der beiden Ionen andererseits führten zu einer vollständigen Beherrschung des Temperatureinflusses, unter Bestätigung der Wallerschen Ausdrücke (1927).

Stark vergröbernd kann man wohl sagen: Bis 1921 Unsicherheit in Intensitätsfragen, verschuldet wesentlich durch die Unkenntnis der

1) Vergleichende Messungen verschiedener Ordnungen (relative Messungen) unter sich legen die *F*-Kurve nur bis auf einen für alle Punkte gleichen, unbekannten Faktor fest.

geeigneten Objekte. 1927 gute Kenntnis der Grundlagen und der Atomfaktoren einiger Stoffe, aber Unmöglichkeit, diese Atomfaktoren atomphysikalisch zu deuten.

Wir müssen bei diesen Arbeiten (vor 1928) bedenken, daß es damals die Wellenmechanik und damit die Möglichkeit einigermaßen zuverlässiger Berechnung von Atomfaktoren entweder noch nicht gab, oder daß sie noch nicht

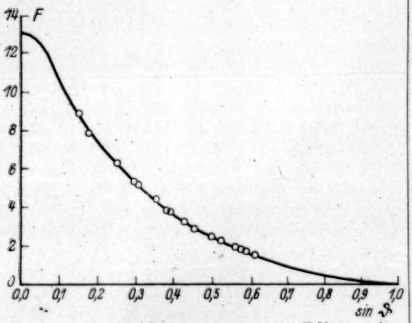

Fig. 10. An *Al*-Pulver gemessene F-Kurve für *Mo*-K_α-Strahlung.
(Aus Bearden l. c.)

bekannt geworden war. Atomfaktorberechnungen auf Grund klassischer Modelle wurden zwar von einigen Autoren befürwortet, gaben im ganzen aber keine befriedigenden Resultate. Ebenso hat es sich erst im Laufe der Zeit ergeben, daß man in fast allen Fällen die Ladungsverteilung als kugelförmig ansehen darf.

Bragg (34), Duane (35) und Compton (36) haben zuerst darauf hingewiesen, daß die gemessenen $\overline{F} = F \cdot S$-Werte nichts anderes sind, als die Koeffizienten einer dreidimensionalen Fourierzerlegung der Ladungsverteilung im Gitter (ganz entsprechend, wie wir oben gezeigt haben, daß man sie als Koeffizienten des [radialen] Fourierintegrals auffassen kann). Da hierbei die Analyse auf die ganze Basiszelle bezogen wird, geht in die Berechnung nicht Atomfaktor F und Strukturamplitude S getrennt ein, sondern die oben eingeführte Größe $\overline{F}$. Man erhält dann also bei Kenntnis genügend vieler $\overline{F}$-Werte (der $\overline{F}$-Werte vieler Ordnungen hkl) den Wert der Ladungsdichte ϱ an jedem vorgegebenen Punkt der Basiszelle; die Schwierigkeit ist, genügend $\overline{F}$-Werte zu erhalten, d. h. bis zu so hohen Ordnungen zu messen, daß die $\overline{F}$-Werte verschwinden (und damit auch die gemessenen Intensitäten).

Diese Funktion dreier Variablen ist natürlich sehr unanschaulich. Zu anschaulichen Ergebnissen kommt Havighurst (30), indem er zwei Koordinaten festhält und also die Ladungsverteilung längs einer Linie, z. B. der Verbindungslinie benachbarter Chloratome und Natriumatome darstellt (Würfelkante der Basiszelle). In Fig. 11 geben wir einige solcher Kurven von Havighurst.

Eine andere Methode ist die: Man geht aus von einer bestimmten kristallographischen Ebene. Dann geben die $\overline{F}$-Werte, die zu den an dieser Ebene erzeugten Interferenzen gehören, Auskunft über die Verteilung der Ladung senkrecht zu dieser Ebene, wobei die Ladung so wirkt, als wäre sie parallel zu dieser Ebene verschmiert. Entwickeln wir diese Ladung in eine Fourierreihe mit der Periode des Identitätsabstandes, so sind die gemessenen $\overline{F}$-Werte den Koeffizienten proportional. Die Ladungsverteilung wird eindeutig bestimmt durch die Annahme, daß sie zu den Netzebenen symmetrisch ist und daß sie in den Netzebenen ein absolutes Maximum hat (nur

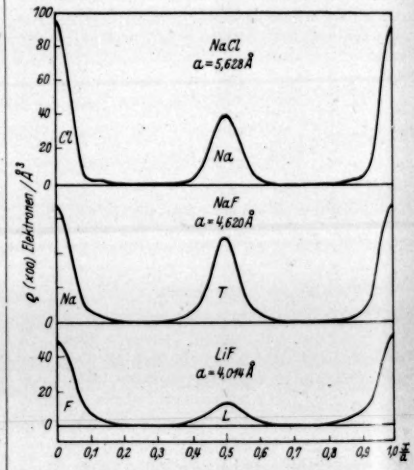

Fig. 11. Elektronenverteilung in Kristallen längs der Würfelkante.
(Aus Havighurst l. c.)

Kosinusglieder mit positiven Koeffizienten). Fig. 12 zeigt eine auf solche Weise berechnete Ladungsverteilung.

Compton (1) hat gezeigt daß sich diese Verteilung kugelsymmetrischen Atomen zuordnen läßt. Man sieht ja sofort, daß es möglich ist, eine gegebene kugelsymmetrische Ladungsverteilung in der angegebenen Weise zu verschmieren. Dieser Weg läßt sich umkehren und es

scheint dann zunächst[1]), daß man dabei zur Bestimmung der kugelsymmetrischen Verteilung nur die an einer kristallographischen Ebene gemessenen F-Werte (bei Gittern mit nur einer Atomsorte), und nicht, wie oben bei der Integraldarstellung die ganze F-Kurve, insbesondere auch für kleine Φ-Werte braucht. In der Tat aber muß man dabei die Ladungsverteilung für

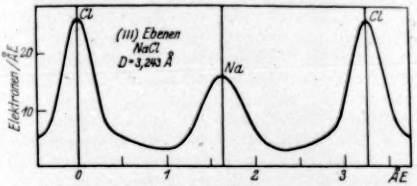

Fig. 12. Mittlere Elektronendichte in Steinsalz parallel zur (111) Ebene.
(Aus Compton l. c.)

$r > a/2$ (a Netzebenenabstand) vorgeben, um sie für $r < a/2$ aus der Fourierreihe bestimmen zu können. Compton insbesondere nimmt an, daß die Ladung für $r > a/2$ verschwindet, daß sich also die Atomschichten in keiner Weise überlappen. Man erhält dann allerdings für verschiedene Netzebenen desselben Gitters etwas verschiedene (kugelförmige!) Ladungsverteilun-

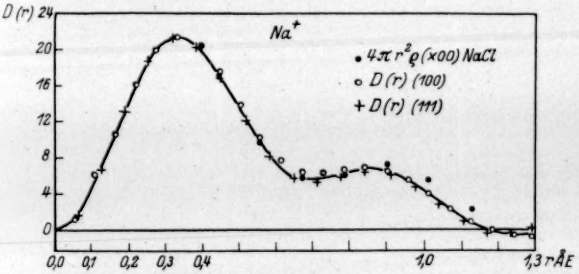

Fig. 13. Radiale Elektronenverteilung in $Na+$.
(Aus Havighurst l. c.)

gen. Trotzdem gibt dieses Verfahren, das z. B. Bearden (31) und Havighurst (30), Fig. 13, benutzt haben, auf genügend weite Gitterabstände angewendet, sicherlich ein ganz treffendes Bild. Auf keinen Fall kann es mehr leisten als die oben angegebene Integraldarstellung, in die die Reihendarstellung für den Grenzwert unendlicher Gitterabstände übergeht, insbesondere kann man sicher nicht durch Ausplanimetrieren der so erhaltenen Ladungsverteilung (wie das versucht worden ist) über den Ionisierungszustand des betreffenden Atoms Auskunft erhalten. Die Methode der Fourierreihen

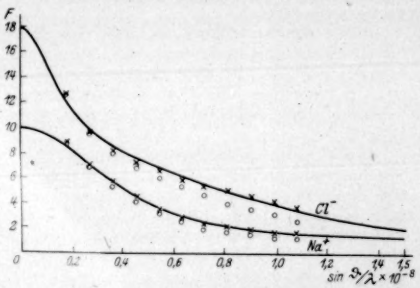

Fig. 14. An Steinsalz gemessene F-Werte von $Na+$ und $Cl-$. Temperaturkorrektion mit (×) und ohne (○) Nullpunktsenergie. Ausgezogene Kurven nach Hartree berechnet.

hat auch heute eine hervorragende Bedeutung für die Bestimmung der Ladungsverteilung in der Basiszelle, d. h. zur Bestimmung der Parameter in komplizierten Strukturen[1]).

Aber die Analyse der gemessenen F-Werte für die Ladungsverteilung im Atom wurde auf eine neue Grundlage gestellt, als es etwa gleichzeitig Thomas und Hartree (1927) gelang, auf Grund der neuen Mechanik Ladungsverteilungen zu berechnen, die die experimentellen Werte gut wiedergaben.

In einer Arbeit von James, Waller und Hartree (9), die sich wiederum mit dem $NaCl$ beschäftigte, wurde der Vergleich der nach Hartree berechneten Atomfaktoren mit den in den vorhergehenden experimentellen Arbeiten gewonnenen vorgenommen. Der Vergleich sprach eindeutig zugunsten des wellenmechanischen Atommodells (Fig. 14). Zugleich wurde die Alternative: Temperatureinfluß mit oder ohne Nullpunktsenergie, für dieselbe entschieden. Eine entspre-

1) Vgl. Compton, X Rays., l. c.

1) Prinzipiell, d. h. bei durchweg als frei zu behandelnden Elektronen und wenn die F-Werte genügend vieler Ordnungen mit genügender Genauigkeit der Messung zugänglich sind, ergibt diese Methode die vollständige Ladungsverteilung im Kristallgitter ohne irgendwelche Voraussetzungen über die Symmetrie der Atome usw., also alles was mit Röntgenstrahlen über Kristalle überhaupt ausgesagt werden kann. Sie macht damit die Kenntnis allgemeiner Atomfaktoren für Strukturbestimmungen überflüssig.

chende Arbeit für *Al*, zugleich mit neuen Messungen am *Al*-Einkristall, wurde von James, Brindley u. Wood (11) mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt.

c) Mit diesen Arbeiten war die Grundlage für eine systematische Untersuchung der Atomfaktoren gegeben, die noch nicht abgeschlossen ist. Die bisherigen Ergebnisse sind andeutungsweise in der folgenden Tabelle II (66) zusammengestellt.

d) Die Messung der Winkelabhängigkeit der Streuintensität an Gasen führt auch zur Kenntnis von Atomfaktoren und bildet damit eine wertvolle Ergänzung der Messungen an Kristallen. Die Streuintensität wird teils photographisch in einer Art Debye-Kammer, teils ionometrisch gemessen. Bei Scherrer und Stäger (62) z. B. lief in der Achse der Kammer ein feiner *Hg*-Dampfstrahl, der mit gefilterter *Cu*-Strahlung etwa 20 Stunden angestrahlt wurde. Man hat bei Gasen den Vorteil „freier Atome" und den des Wegfalls von den Kristallinterferenzen eigentümlichen Faktoren wie Temperaturfaktor und Extinktion, die gelegentlich erhebliche Schwierigkeiten bieten. Ferner ist noch zu bedenken, daß sich hier, im Gegensatz zu den Kristallen, die Messungen auf sehr kleine Ablenkungswinkel ausdehnen lassen, die bei der Bestimmung der Ladungsverteilung aus den gemessenen Intensitäten für die Kenntnis der äußeren Elektronen im Atom ausschlaggebend sind. Ein Nachteil der Methode ist die sehr geringe Intensität, die eine gleichzeitige Messung der Primärintensität bisher unmöglich machte, weshalb wirkliche Absolutmessungen bisher nicht vorliegen. Wollan (73) hat versucht, diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß er in gleicher Anordnung und bei gleicher Primärintensität die Intensität der von anderen Gasen mit der von H_2 unter 90° gestreuten verglich und den Wert von H_2 als durch Rechnung genügend genau bekannt voraussetzte. Ein weiterer Punkt ist der, daß es im allgemeinen leichter ist, Atome im festen Zustand als im Gaszustand zu erhalten. Schließlich aber fehlt bei Gasen im Gegensatz zu Kristallen die automatische Monochromatisierung sowohl wie die automatische Trennung der kohärenten von der Comptonstreuung. Im Fall schwerer Atome und weicher Strahlung lassen sich wegen des hierzu vernachlässigenden Comptoneffektes die gemessenen Intensitäten leicht auf den Atomfaktor hin auswerten, nach eventueller Korrektion für die Winkelabhängigkeit des streuenden Volumens und der Absorption. Die Division der Schwärzung mit dem Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 2\vartheta)$ gibt ein relatives Maß für das Quadrat des Atomfaktors.

Komplizierter ist die Auswertung der Messung bei leichten Atomen und harten Röntgenstrahlen, da hier der Comptoneffekt eine wesentliche Rolle spielt. An sich ist auch die Comptonstreuung in den allgemeinen Dispersionsformeln von Waller-Hartree (17) enthalten, aber die Auswertung ist im allgemeinen recht schwierig. Compton (63a) hat die inkohärente Streuung im wesentlichen auf Grund eines Satzes von Wentzel berechnet, der besagt, daß für ein einzelnes Elektron die gesamte Streuung gleich der klassischen, Thomsonschen ist. Für die Streuung an mehreren Elektronen gilt dies nicht mehr streng, aber immerhin gilt der Satz auch dann noch qualitativ (vgl. dazu G. Wentzel (74)). Es ist aber sehr erwünscht, auch für die inkohärente Streustrahlung eine Methode der Berechnung ihrer Intensität zu besitzen, welche der Berechnung des Atomformfaktors auf Grund der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung für die kohärente Strahlung möglichst weitgehend entspricht. Diese Ausdehnung der Thomas-Fermischen Methode auf die inkohärente Streustrahlung wurde von Heisenberg (75) in einer kürzlich erschienenen Arbeit durchgeführt.

Während die kohärente Streuung einfach durch die Ladungsdichte, d. h. (bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen) durch die Summe $\sum_s \psi_s^*(\mathfrak{r})\,\psi_s(\mathfrak{r})$ bestimmt wird, wobei $\psi_s(\mathfrak{r})$ die Schrödingerfunktion eines einzelnen Elektrons im Zustand s bedeutet ($\mathfrak{r}$ Ortsvektor), geht nach der Heisenbergschen Umformung der Wallerschen Streuformel in den Ausdruck für die inkohärente Streuung wesentlich die Summe $\sum_s \psi_s^*(\mathfrak{r})\,\psi_s(\mathfrak{r}')$ ein, wobei $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ zwei verschiedene Ortskoordinaten des (dreidimensionalen) Raumes bedeuten (diese Summe nimmt, wie man leicht überlegt, im Grenzfall schwerer Atome nur für kleine Werte von $(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')$ erhebliche Werte an). Heisenberg stellt in Verallgemeinerung des Thomas-Fermischen Ansatzes für die Ladungsdichte:

$$\sum_s \psi_s^*(\mathfrak{r})\,\psi_s(\mathfrak{r}) \approx \iiint \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3} \qquad (27)$$

(Ersetzung der Summe über s durch eine Integration über die Impulse) für $\sum_s \psi_s^*(\mathfrak{r})\,\psi_s(\mathfrak{r}')$ die Näherungsformel auf:

$$\sum_s \psi_s^*(\mathfrak{r})\,\psi_s(\mathfrak{r}') \approx \iiint \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p},\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')} \qquad (28)$$

($\mathfrak{p}$ Elektronenimpuls).

Hierbei wird wie bei Thomas-Fermi angenommen, daß die Elektronen als praktisch frei zu betrachten sind und sich ihre Bindung an das Atom nur dadurch äußert, daß ihre Transla-

tionsimpulse an einer gegebenen Stelle des Raumes einen durch den Energiesatz bestimmten Betrag p nicht überschreiten; dies führt im Falle (27) zu der Einschränkung:

$$p \leq \sqrt{2me\Phi(\mathfrak{r})}, \qquad (27a)$$

wobei $\Phi(\mathfrak{r})$ das Potential an der Stelle $\mathfrak{r}$ bedeutet. Da es sich im Falle (28) gleichzeitig um zwei Ortskoordinaten $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ handelt, so nimmt Heisenberg an Stelle von $\mathfrak{r}$ in (27a) das arithmetische Mittel von $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$, also:

$$p \leq \sqrt{2me\Phi\left(\frac{\mathfrak{r}+\mathfrak{r}'}{2}\right)}. \qquad (28a)$$

Wie man sieht, gehen die verallgemeinerten Formeln (28) und (28a) für $\mathfrak{r}=\mathfrak{r}'$ in die Thomas-Fermischen (27) und (27a) über. Heisenberg hat sich bei der Aufstellung von (28) wohl wesentlich durch den Impulssatz leiten lassen; man zeigt nämlich leicht auf Grund von (28), daß für die Streustrahlung der Impulssatz gerade in der Form erfüllt ist, wie es der Annahme freier Elektronen entspricht (Compton-Debye). Naturgemäß sind die Gültigkeitsgrenzen der Heisenbergschen Berechnung etwa dieselben wie die der Thomas-Fermischen Berechnung der Ladungsverteilung. Tabellen für die inkohärente Streuung auf Grund der Heisenbergschen Rechnung hat Bewilogua (76) veröffentlicht, zugleich mit einer Diskussion ihrer praktischen Anwendung.

Eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse an Gasen ist in der Tabelle II enthalten. Für den Fall zu vernachlässigender Comptonstreuung ist die Übereinstimmung mit den nach Hartree bzw. Thomas-Fermi berechneten Werten sehr gut, wie dies für *Hg* auf Grund der relativen Messungen von Scherrer-Stäger (62) durch Bewilogua (67) gezeigt wurde. Auch im Falle daß die Comptonstreuung zu berücksichtigen ist, ist die Übereinstimmung der gemessenen relativen Werte mit den berechneten gut; siehe dazu die Arbeiten von Compton (63b), Woo (64) und Herzog (59b). Herzog (72a u. b) hat auch die Wollanschen Absolutwerte für *He*, *Ne* und *Ar* auf Grund der Hartree-Wallerschen Berechnungsweise der inkohärenten Streuung mit der wellenmechanischen Ladungsverteilung verglichen und findet eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Im Falle des *Ne* konnte er einen beträchtlichen Unterschied zwischen der angenäherten Comptonschen und der strengen Hartree-Wallerschen Berechnungsweise zeigen.

2. Diskussion der Ergebnisse.

Im ersten Abschnitt waren im wesentlichen Thesen über F aufgestellt worden, nämlich: F hängt nur von $\sin\vartheta/\lambda$ ab, d. h.

a) nicht von ϑ allein (Kugelförmigkeit der Atome),

b) nicht von λ allein (die Streuelektronen dürfen als frei angesehen werden),

c) Die F-Werte lassen sich nach Hartree und Thomas-Fermi berechnen.

Wie können diese Behauptungen jetzt an Hand der Tabelle II prüfen.

Ad a) Bei einer expliziten Abhängigkeit von ϑ würden sich für zwei Interferenzen, die denselben Abbeugungswinkel haben, aber bei verschiedenen Stellungen des Kristalls auftreten, die also zu Netzebenen gehören, die den gleichen Abstand, aber verschiedene kristallographische Lagen haben (z. B. 122 und 300 im kubischen Gitter), verschiedene F-Werte ergeben, die F-Kurve also nicht eindeutig sein. Allgemeiner würde sie sich darin äußern daß die F-Werte, gegen den Abbeugungswinkel aufgetragen (die F-Kurve), keine glatte Kurve geben würden, d. h. daß es gar keine F-Kurve gibt, sondern daß es für jede kristallographische Richtung zwar eine stetige Folge von $F(\vartheta)$-Werten gibt, daß es aber sinnlos ist, eine Auswahl aus diesen Werten gegen den Abbeugungswinkel bzw. gegen $\sin\vartheta/\lambda$ aufzutragen. Die Existenz einer F-Kurve ist also an die Kugelsymmetrie des Atoms geknüpft. Nun sind bei der Aufstellung der F-Kurven solche Abweichungen von der Glattheit innerhalb der Meßgenauigkeit nie beobachtet worden. Trotzdem kann kein Zweifel daran bestehen, daß im allgemeinen wenigstens das Äußere der Atome von der Kugelsymmetrie abweicht. Aber der Einfluß der Asymmetrie bleibt auch bei niedrigen Ordnungen unter der Meßgenauigkeit, also unter etwa 2 Proz. Wenn man aber zwei Atomschichten hat, die so gegeneinander wirken, daß sich ihre Wirkung nach außen aufhebt, soweit sie kugelsymmetrisch ist, so wird sich ein kleiner Unterschied ihres Streuvermögens in dem Auftreten der betreffenden Interferenz mit endlicher Intensität statt mit der Intensität 0 bemerkbar machen. Denn es ist sehr leicht festzustellen, ob eine Interferenz die Intensität 0 oder 2 hat, dagegen sehr schwer, ob sie 100 oder 102 hat. Ein solcher Fall liegt nun vor bei der Diamantinterferenz (222), die bei Gleichheit und Kugelsymmetrie der beiden (kristallographisch ungleichwertigen) C-Atome, die das Diamantgitter bilden, nicht auftreten würde. Daß man in höheren Ordnungen keine verbotenen Interferenzen gefunden hat, ist nach dem Gesagten verständlich. Irgendwelche quantitativen Schlüsse konnten aber aus diesem einzigen Datum nicht gezogen werden. Übrigens ist diese Differenzmethode wahrscheinlich auch der einzige Weg, um den geringen Unterschied des Streuvermögens, der zwischen den Ionisierungszu-

Tabelle II.

Tabellarische Übersicht über gemessene Atomfaktoren (66).

Abkürzungen: P = Pulver, E = Einkristall, Ph = photographisch, Io = ionometrisch, T = Temperaturkorrektion, R = Relative Messungen, A = absolute Messungen, λ = Wellenlänge der benutzten Strahlung in Angstrom E. A_{NaCl} = absolute Messung durch Vergleich mit Steinsalz.

Atom	Bestimmung	λ	Beobachter	Ergebnisse und Bemerkungen
H	H_2-Gas	0,71	Wollan (73a)	*Io R* Gute Übereinstimmung mit den Meßwerten von Barrett (44d).
H	H_2-Gas	0,39	Barrett (44d)	*Io R* s. o.
He	*He*-Gas	0,39	Barrett (44d)	*Io R* Befriedigende Übereinstimmung mit wellenmechanischer Berechnung (Compton (63b) und Woo (64)).
He	*He*-Gas	0,71	Wollan (73a)	*Io A* durch Vergleich mit H_2. Gute Übereinstimmung mit wellenmechanischer Berechnung (Wollan (73a) und Herzog (72b)).
Li	*Li-P*	1,54	Arakatzu u. Scherrer (45)	*Ph R T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Der Verlauf der *F* Kurve (6 Meßpunkte) wird vgl. mit Berechnung nach Hartree-Brindley. Übereinstimmung bis auf einen Punkt gut.
Li	*LiF-P*	0,71	Havighurst (30)	*Io* A_{NaCl} *T* nicht.
C	Diamant *P*	1,93 1,75 1,54 0,71	Ponte (46)	*Io* A_{NaCl} *T* wegen hoher charakt. Temperatur vernachlässigt. An Diamant bes. Schwierigkeit feines Pulver herzustellen, offenbar nicht ganz überwunden (siehe Armstrong (48)). Von Brindley (47) mit Hartree verglichen, Übereinstimmung schlecht. Wellenlängenabhängigkeit nicht vorhanden.
C	Diamant *P*	0,71	Armstrong (48)	*Io* A_{NaCl} *T* unnötig. Äußerst feines Pulver. Gute Übereinstimmung mit Hartree (47). (222) Reflex wird beobachtet. Ladungsverteilung mit Fourieranalyse bestimmt.
C	Graphit	0,71	Lonsdale (49)	Versuch einer Auswertung Bernalscher Messungen. Die Abweichungen von den Armstrongschen Messungen am Diamant sind vermutlich auf den schwer faßbaren Temperatureinfluß bei Graphit zurückzuführen.
NH^4	NH^4Cl-*P*	0,71	Wyckoff und Armstrong (58)	*Io* A_{NaCl} *T* nicht.
O	O_2-Gas	0,71	Wollan (73a)	*Io A* durch Vergleich mit H_2.
O	*MgO-P*	0,71	Wyckoff und Armstrong (50)	*Io* A_{NaCl} *T* nicht.
O	*MgO-P*	0,71	Fromann (51)	*Ph* A_{NaCl} *T* nicht. Radiale Ladungsverteilung mit Fourieranalyse. Gute Übereinstimmung mit Wollan (52). Hohe Ordnungen werden gemessen.
O	*MgO-P*	0,71	Wollan (52)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht vorgenommen. Übereinstimmung mit Fromann (51) gut. Ladungsverteilung aus Meßergebnissen mit Fourier-Reihen berechnet.
O	Cu_2O *P*	1,54	Morton (68)	*Io* A_{NaCl} *T* nicht. Die *F*-Kurven stimmen mit denen, die an *NiO* (42a, b) gewonnen sind, überein.
O	Fe_3O_4 *E*	0,71	Claassen (53)	*Ph* A_{NaCl}. *T* nicht. Extinktion nicht berücksichtigt.
F	*LiF P* *NaF P* CaF_2 *P*	0,71 0,71 0,71	Havighurst (30)	*Io* A_{NaCl} *T* nicht. Ladungsverteilung mit Fourierreihen bestimmt. *F*-Werte aus den 3 Kristallen stimmen untereinander gut überein.
F	CaF_2 *E*	0,71	James-Randall (54)	*Io A T* nicht. Werte stimmen mit Havighurst gut überein. Extinktion berücksichtigt.
F	*NaF P*	0,71	Wyckoff und Armstrong	*Io A* durch Vergleich mit *NaCl*. *T* nicht. Gute Übereinstimmung mit Havighurst.
F	CaF_2 *E*	0,59 0,52	McInnes und Shedlovsky (55)	*Io R T* nicht. Extinktion nicht berücksichtigt.
Ne	*Ne*-Gas	0,71	Wollan (73a)	*Io A* durch Vergleich mit H_2. Gute Übereinstimmung mit wellenmechanischer Berechnung [Herzog (72a)].
Na	*NaCl E*	0,58	Bragg, James, Bosanquet (29)	*Io A T* noch nicht ganz richtig. Sekundäre Extinktion exp. eliminiert.

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Atom	Bestimmung	λ	Beobachter	Ergebnisse und Beobachtungen
Na	*NaCl E*	0,71	James, Firth (33)	*Io A T* nach Waller, ohne Berücksichtigung, daß 2 Atomsorten vorhanden. Sek. Ext. berücksichtigt. Ladungsverteilung senkrecht zu (111) durch Fourieranalyse.
Na	*NaCl E*	2	Waller, James (8)	Richtige *T* auf Grund vorangehender Messungen, unter Berücksichtigung von Nullpunktsenergie und zweier Atomsorten.
Na	*NaCl E*	2	James, Waller, Hartree (9)	Vergleich der *F*-Werte der vorangehenden Arbeiten mit den nach Hartrees Methode des „selfconsistent field" berechneten. Ausgezeichnete Übereinstimmung. Grundlegende Arbeit für die Anwendung der Wellenmechanik.
Na	*NaCl P*	0,71	Havighurst (30)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht abgespalten. In folgender Arbeit (30a) Ladungsverteilung durch Fourieranalyse. Übereinstimmung mit Bragg, James, Bosanquet.
Na	*NaF P*	0,71	Havighurst (30)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht abgespalten. In folgender Arbeit Ladungsverteilung durch Fourieranalyse.
Na	*NaCl PE*	0,71	Bearden (31)	*Io A T* nicht. Einkristall- und Pulvermessungen stimmen nicht überein (Extinktion). Radiale Ladungsverteilung mit Fourierreihe.
Na	*NaCl P*	0,71	Harris, Bates, McInnes (56)	*Io* u. *P R T* nicht. Übereinstimmung mit Bragg, James, Bosanquet.
Na	*NaCl P*	1,54	Brentano (32)	*Ph R T* nicht. 5×10^{-5} cm Partikelgröße.
Na	*NaF P*	0,71	Wyckoff und Armstrong (50)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Gute Übereinstimmung mit Havighurst.
Mg	*MgO P*	0,71	Wyckoff und Armstrong (50)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht.
Mg	*MgO P*	0,71	Fromann (51)	*Ph* A_{NaCl}. *T* nicht. Radiale Ladungsverteilung mit Fourieranalyse.
Mg	*MgO P*	0,71	Wollan (52)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Elektronenverteilung mit Fourieranalyse. Befriedigende Übereinstimmung mit Fromann.
Al	*Al P*	0,71	Bearden (31)	*Io A T* nicht vorgenommen. Sehr feines Pulver. Analyse durch Fourierreihe. Sehr sorgfältige Messung.
Al	*Al E*	0,71	James, Brindley, Wood (11)	*Io A T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Bei den niedrigsten Ordnungen Extinktion, sonst gute Übereinstimmung mit Bearden. Berechnung des Atomfaktors nach Hartree, Übereinstimmung außer bei den niedrigsten Ordnungen gut.
Al	*Al P*	1,54 1,93	Greenwood (57)	*Ph R T*. Es wird gezeigt, daß der Verlauf der *F*-Kurve für die beiden Wellenlängen übereinstimmt.
Al	*Al P*	1,54	Rusterholz (60)	*Ph R T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Der gemessene Verlauf stimmt nach Angleichung mit der Berechnung nach Hartree überein.
Si	*Si P*	0,71 0,54	Wyckoff (42a)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Die *F*-Kurven für die beiden Wellenlängen differieren um etwa 7%! Gemessen bei *Mo-Kα* (111) bis (440), bei *Cu-Kα* (111) bis (224).
Cl	vgl. die Bestimmungen an *NaCl*			
Cl	Nh_4Cl *P*	0,71	Wyckoff und Armstrong (58)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Ladungsverteilung mit Fourieranalyse.
Cl	*KCl E*	0,71	James, Brindley (10)	*Io* A_{NaCl}. *T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. An *KCl* kommt nur die Summe der *F*-Werte von *K* und *Cl* zur Beobachtung. Diese wird verglichen mit Berechnung nach Hartree. Übereinstimmung gut.
Cl	*KCl P*	0,71	Fromann (51)	*Ph* A_{NaCl}. *T* nicht. Radiale Elektronenverteilung mit Fourierreihen.
Ar	*Ar*-Gas	0,39	Barrett (44d)	*Io R*. Gute Übereinstimmung mit Berechnung nach Thomas-Fermi [Woo (64)].
Ar	*Ar*-Gas	1,54	Herzog (59a und b)	*Ph R*. Gute Übereinstimmung mit wellenmechanischer Berechnung [Herzog (59b)].
Ar	*Ar*-Gas	0,71	Wollan (73a)	*Io A* durch Vergleich mit H_2. Gute Übereinstimmung mit wellenmechanischer Berechnung [Wollan (73b) und Herzog (72a)].

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Atom	Bestimmung	λ	Beobachter	Ergebnisse und Bemerkungen
K	vgl. die Bestimmungen an *KCl*			
Ca	vgl. die Bestimmungen an CaF_2			
Fe	vgl. die Bestimmungen an Fe_3O_4			
Fe	*Fe P*	0,71 1,54	Armstrong (43)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Wellenlängenabhängigkeit vorhanden, etwa 10%.
Fe	*Fe P*	1,54 1,66 1,93	Wyckoff (42 b und c)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Nur Interferenz 110 gemessen. Starke Wellenlängenabhängigkeit, bis 60%!
Ni	*NiO P*	0,71 1,54 1,66	Wyckoff (42 a und b)	*Io* A_{NaCl}. Bei *NaCl* wird der mit 0,71 Å gemessene Wert als für alle Wellenlängen gültig vorausgesetzt.
Ni	*Ni P*	0,71 1,54 1,66 1,93	Wyckoff (42c)	*Io* A_{NaCl}. Gemessene Interferenzen (111) bis (333) bei *Mo-Kα*. Starke Wellenlängenabhängigkeit.
Cu	*Cu P*	0,71 1,54	Armstrong (43) Wykkoff (42c)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Teilchengröße kleiner als 10 cm^{-3} angegeben. Wellenlängenabhängigkeit (20%). Gemessene Interferenzen (111) bis (222).
Cu	Cu_2O *P*	1,54	Morton (68)	*Io* A_{NaCl}. *T* nicht. Die *F*-Kurven stimmen mit denen, die an *Cu* (43) gewonnen sind, überein.
Cu	*Cu P*	1,54	Rusterholz (60)	*Ph A* durch Vergl. m. *Al*. *T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Übereinstimmung mit Armstrong. Gemessene Kurve liegt niedriger als theoretische nach Thomas-Fermi.
Ag	*Ag P*	1,54	Brentano (61)	Siehe *Au*.
Ag	*Ag P*	1,54	Rusterholz (60)	*Ph R T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Der gemessene Verlauf stimmt nach Angleichung mit Thomas-Fermi überein.
W	*W P*	1,54	Claaßen (16)	*Ph R T* nach Waller mit Nullpunktsenergie.
Pt	*Pt P*	1,54	Rusterholz (60)	*Ph R T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Der gemessene Verlauf stimmt nach Angleichung mit der Berechnung nach Thomas-Fermi überein.
Au	*Au P*	1,54	Brentano (61)	*Ph A* durch Vergl. mit *Al*. *T* nicht. Große Abweichung von der Berechnung nach Thomas-Fermi, die aber nach Rusterholz nicht reell ist.
Au	*Au P*	1,54	Rusterholz (60)	*Ph A* durch Vergl. mit *Cu*. *T* nach Waller mit Nullpunktsenergie. Die gemessene Kurve liegt niedriger als die theoretische nach Thomas-Fermi.
Hg	*Hg* Dampf	1,54	Scherrer-Stäger (62)	*Ph R*. Gute Übereinstimmung mit der Berechnung nach Thomas-Fermi.

ständen eines Atoms liegt, festzustellen und daraus auf den Ionisierungszustand zu schließen. — Bei Diamant ist die Lage darum noch besonders günstig, weil es bei ihm fast keine Wärmebewegung der Atome gibt, die eine Asymmetrie verwischen könnte.

Ad b) Der Gedanke, der der Formel (18) zugrunde liegt, daß man nämlich über die einzelnen Elektronen gemäß ihrer Phasenbeziehungen summieren müsse, um das atomare Streuvermögen zu erhalten, war bereits lange vor der Wellenmechanik ausgesprochen worden. Die Integralform war sinngemäß erst nach der Wellenmechanik möglich. Sie ist in den Arbeiten von Hartree-Waller (17) und Waller (38) für den Fall, daß die einfallende Frequenz groß ist gegen die Frequenz der *K*-Absorptionskante, aus wellenmechanischen Ansätzen hergeleitet worden, wobei sich eben ergibt, daß man über die Ladungsverteilung in der angegebenen Weise zu summieren habe. Damit, zusammen mit den Berechnungen der Ladungsverteilung ist also die Frage für den Fall

$$\nu \gg \nu_\kappa, \quad \frac{\sin\vartheta}{\lambda} \text{ beliebig} \tag{I}$$

geklärt.

Andererseits ist für den Fall

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0, \ \nu \text{ beliebig}, \tag{II}$$

der für die Berechnung des mittleren Brechungsindex in Frage kommt, das Streuvermögen eines Atoms vor der Wellenmechanik durch Einführung virtueller Oszillatoren von Kallmann und Mark (39), Prins (37) und von Kronig (40) berechnet worden. Auch diese Ansätze sind von Waller bestätigt worden. Obwohl nun aber die Ausdrücke von Waller durchaus auch für den

allgemeinen Fall

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} \text{ beliebig}, \quad \nu \text{ beliebig}, \qquad \text{(III)}$$

der ja für den Atomformfaktor für Frequenzen in der Nähe oder unterhalb der Absorptionskanten wichtig ist, enthalten sind, sind doch seine Ausdrücke so schwierig und unübersichtlich, daß eine Interpretation bisher nicht möglich war. Der naheliegende Gedanke, den Atomfaktor so zu berechnen, daß man einerseits über die Ladungsverteilung der einzelnen Schalen gemäß Formel (18) summiert, für das Streuvermögen eines Volumenelements aber nicht den Wert für ein freies Elektron, sondern den nach Kallmann und Mark einsetzt, scheint aus den Wallerschen Ansätzen jedenfalls nicht zu rechtfertigen zu sein.

Wir sind also für die Diskussion des Atomfaktors in der Nähe der Kanten darauf angewiesen, die nach Formel (18) berechneten Atomfaktoren in dem Sinne qualitativ zu korrigieren, den die Kallmann-Markschen Ergebnisse anzeigen.

Diese Autoren gehen davon aus, daß man im Röntgengebiet keine Absorptionslinien, sondern Absorptionskanten hat; will man diese Erscheinung durch Oszillatoren deuten, so darf man nicht einen Oszillator ansetzen, dessen Eigenfrequenz die der Kante ist, sondern muß ein Kontinuum von Oszillatoren mit verschiedener Stärke nehmen, das seine langwellige Grenze in der Kante hat und nach kürzeren Wellen hin abnimmt. Man kann sich also in der Nähe der Eigenfrequenzen auf der langwelligen Seite der Oszillatoren befinden, aber nicht auf der kurzwelligen. Hat also z. B. die einstrahlende Welle eine Frequenz, die kleiner ist als die der K-Kante, aber größer als die der übrigen Elektronen, so werden die K-Elektronen gegenüber den übrigen eine Phasenverschiebung um 180^0 haben, werden also die gesamte Ausstrahlung schwächen, und das gleiche gilt wegen des oben Gesagten auch noch auf der kurzwelligen Seite der Kante; im ganzen resultiert also eine Schwächung der Ausstrahlung in der Nähe der Kante. Diese Schwächung dürfte sich in bezug auf den normalen Atomfaktor prozentual bei größeren Ablenkungswinkeln stärker bemerkbar machen als bei kleinen, da der Beitrag der K-Elektronen zum Atomfaktor weniger stark mit wachsendem Winkel abfällt als derjenige der übrigen Elektronen[1]).

Die Autoren leiten folgenden Ausdruck für den Einfluß der K-Kante ab:

$$J \sim \left\{ Z - 2 + 2\left(1 + \frac{\nu_x^2}{\nu^2} \ln \frac{\nu_x^2 - \nu^2}{\nu_x^2}\right)\right\}^2 + 2C^2 \frac{\nu_x^4}{\nu^4}. \qquad (29)$$

Darin bedeutet J die gesamte vom Atom ausgestrahlte Intensität, Z die Ordnungszahl des Atoms, also $Z-2$ die Zahl der Elektronen außer den K-Elektronen, ν_x die Frequenz der Absorptionskante und C eine Konstante, die für $\nu < \nu_x$ den Wert 0, für $\nu > \nu_x$ etwa den Wert 6 hat. In Fig. 15 ist der Verlauf von J

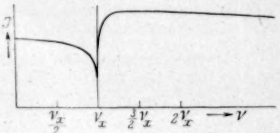

Fig. 15.

für Argon dargestellt. Für große bzw. kleine Werte von ν nimmt das Glied mit der runden Klammer die Werte 2 bzw. 0 an, so daß sich der Wert der geschweiften Klammer um 2 unterscheidet, d. h. die K-Elektronen wirken für sehr niedrige Werte von ν gar nicht, für sehr hohe voll mit. In der Umgebung von ν_x bewirkt das Glied in der runden Klammer von beiden Seiten her ein Absinken in der Intensität bis auf 0, um dann in der allernächsten Umgebung, für die aber sicherlich die Formel wegen Vernachlässigung der Dämpfung nicht mehr gilt und die auch wohl experimentell kaum zu verwirklichen ist, die Intensität auf unendlich ansteigen zu lassen. Das Glied mit C^2 bewirkt im wesentlichen kurz hinter der Kante ein Ansteigen der Intensität über den Grenzwert hinaus.

Diese Ergebnisse sind auch durch die Erfahrung qualitativ bestätigt. Zunächst durch eine Arbeit von Mark und Scilard (41), die gezeigt haben, daß die (111) Interferenz von *RbBr*, die im allgemeinen wegen des gleichen Streuvermögens der *Rb*- und *Br*-Ionen unterdrückt wird, bei Verwendung von *SrK*-Strahlung, die zwischen der K-Absorptionskante des *Rb* und *Br* liegt, deutlich auftritt. Genauer wurde diese Frequenzabhängigkeit, für Wellenlängen in der Nähe der K-Absorptionskante, von Wyckoff (42 a, b, c) und Armstrong (43) untersucht. Einen Teil ihrer Messungen, die an Pulvern mit Ioni-

1) Anmerkung bei der Korrektur. Eine Arbeit über die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors von R. Glocker und K. Schäfer (Zeitschr. f. Phys. **72**, 389, 1931) untersucht den Atomfaktor von *Fe* in der Nähe der K-Kante und den von *W* und *Au* in der Nähe der L-Kante. Darin ist dieser Punkt behandelt und die ausgesprochene Vermutung bestätigt. Ferner bestätigen die Messungen qualitativ die Kallmann-Markschen Formel, quantitativ ergibt sich auf der kurzwelligen Seite eine Abweichung.

sationsspektrometer gemacht sind, zeigt folgende Tabelle:

Tabelle III.

Wellenlänge	Untersuchte Substanzen			
	Fe $F(110)$	*Ni* $F(220)$	*NiO* $F(220)$	*Cu* $F(220)$
Mo-Ka	15,87		18,28	14,28
Cu-Ka	11,48	13,70	15,83	11,53
Ni-Ka	9,77	14,48	16,88	11,18
Fe-Ka	13,45			

F Atomfaktor einschließlich Temperaturfaktor.

Würde die $\sin\frac{\vartheta}{\lambda}$-Beziehung gelten, so müßte der Atomfaktor (auch einschließlich des Temperaturfaktors) für eine bestimmte Interferenz unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge sein. Wie jedoch die Tabelle z. B. im Falle des *Fe* zeigt, ist eine recht beträchtliche Frequenzabhängigkeit vorhanden mit einem Minimum für *Ni-Ka*-Strahlung, die bis auf 5 Proz. mit der *Fe-K*-Absorptionskante zusammenfällt. Da die Absolutwerte der Atomfaktoren durch Vergleich mit *NaCl* gewonnen sind, dessen F-Werte mangels experimenteller Daten als unabhängig von der Wellenlänge angenommen werden, erfahren ihre Werte eventuell noch eine kleine Korrektion, die von einer etwaigen Wellenlängenabhängigkeit der Vergleichssubstanz herrührt.

Ad c) Die beiden eben behandelten Anomalien widersprechen der Anwendung der Ansätze von Hartree und Thomas-Fermi. Aber diese Effekte sind häufig klein, und man weiß, wie man ihnen aus dem Wege zu gehen hat. Abgesehen von diesen Anomalien haben sich die wellenmechanischen Ansätze ausgezeichnet bewährt, man ist in der Tat in der Lage, die experimentellen F-Werte innerhalb der Meßgenauigkeit und die berechneten Ladungsverteilungen innerhalb der Rechengenauigkeit zur Deckung zu bringen. Diese Genauigkeiten sind heute, wie öfter betont, einige Prozent. In einigen Punkten, z. B. hinsichtlich der äußeren Elektronen, bleibt die experimentelle Genauigkeit hinter der theoretisch wünschenswerten zurück, in andern dagegen, bei der anomalen Dispersion, reicht die theoretische noch nicht aus zur Deutung der experimentellen Befunde. Die Situation würde sich vollkommen ändern, sobald es gelingen würde, die Meßgenauigkeit um ein Vielfaches zu erhöhen. Es würden dann vermutlich, zusammen mit dem Versagen der zu einfachen theoretischen Ansätze, Fragen in das Gesichtsfeld dieser Untersuchungen rücken, wie der interatomaren Bindung, die heute durch Intensitätsmessungen mit Röntgenstrahlen noch nicht zu behandeln sind.

Anhang.

Messungen mit Elektronen (65).

Bethe und Mott haben allgemein gezeigt, daß es für Elektronenwellen, deren Streuung am Potentialfeld des Atoms stattfindet, eine dem Atomformfaktor F für Röntgenstrahlen genau entsprechende Größe gibt. Es ist nämlich das Quadrat der Streuamplitude im Abstand 1, die von einem Atom erzeugt wird für Elektronenwellen

$$A_E^2 = \frac{e^4 m^2}{4h^4}(Z-F)^2\frac{1}{\Phi^4};\quad \Phi = \frac{\sin\vartheta}{\lambda}, \qquad (30)$$

während die entsprechende Größe für Röntgenstrahlen lautete:

$$A_R^2 = \frac{e^4}{m^2c^4}F^2\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}. \qquad (31)$$

Es ist nun gar kein Zweifel, daß man diese Größe genau so gut in die Ausdrücke der Gitterkinematik einsetzen kann wie die für Röntgenstrahlen: In allen bisherigen Ausdrücken ist es nur der Faktor A_R^2 (bei Extinktion auch A_R), der in die allgemeine Gitterkinematik einführt, daß es sich um Streuen von Röntgenstrahlen an Atomen handelt. Für einen beliebigen andern Vorgang hätten wir diesen Faktor durch den entsprechenden, nennen wir ihn A_X^2, und unter Voraussetzung der Gültigkeit von (30) für Elektronen speziell durch A_E^2 (30) zu ersetzen. Dabei gelten die gitterkinematischen Ausdrücke nur, solange die Bedingung: Gestreute Amplitude klein gegen eingestrahlte an jedem Punkt des Kristallgitters erfüllt bleibt. Man erkennt sofort, daß das Streuvermögen für Elektronen um viele Größenordnungen größer ist als das für Röntgenstrahlen, so daß jene Grenze der Anwendbarkeit viel früher erreicht ist. Das Verhältnis ist nämlich

$$\frac{A_E^2}{A_R^2} = \frac{m^4\cdot c^4}{4h^4}\cdot\frac{(Z-F)^2}{F^2}\cdot\frac{1}{\Phi^4},$$

unter Vernachlässigung des Polarisationsfaktors. Mit $\Phi = 0{,}3\,AE^{-1}$ und $F = {}^2/_3 Z$ ergibt sich

$$\frac{A_E^2}{A_R^2} = 75\cdot 10^{36}\cdot\frac{1}{10}\cdot\frac{1}{81\cdot 10^{28}} = 0{,}92\cdot 10^7.$$

Das Streuvermögen für Elektronenstrahlen ist also bei den ersten Ordnungen etwa 10^7 mal so groß wie das für Röntgenstrahlen, nimmt allerdings bei höheren Ordnungen viel rascher ab. Bedenkt man nun, daß in q (Gl. (8)), das die Zulässigkeit der kinematischen Theorie regelt, im wesentlichen A_R eingeht und sich dafür die zulässige Anzahl Netzebenen m zu etwa 10^2 bestimmte, A_E aber etwa $10^{3{,}5}$ mal so groß ist wie A_R, so sieht man, daß für Kathodenstrahlen m kaum die Größenordnung 1 haben darf, damit man die

kinematische Theorie anwenden darf, d. h. daß ihre Anwendung überhaupt eine sehr heikle Sache ist, zum mindesten aber einer besonderen Rechtfertigung bedarf. Andererseits aber ist aus der dynamischen Theorie von Bethe ein Gl. (8) oder Gl. (10) entsprechender Ausdruck nicht ohne weiteres zu entnehmen. Insbesondere ist dann die Frage, in welcher Potenz F in den Intensitätsausdruck eingeht. Vermieden werden diese Schwierigkeiten bei Streumessungen an Gasen. N. F. Mott hat Messungen über die Streuung von 210 Volt-Elektronen an Helium (Relativmessungen) mit dem Ausdruck (30) verglichen und gute Übereinstimmung gefunden, unter Zugrundelegung der Hartreeschen Berechnung des Feldes. An Kristallen haben es trotz der genannten Schwierigkeiten Mark und Wierl unternommen, F-Bestimmungen mit schnellen Elektronenstrahlen zu machen. Sie haben mit Elektronenstrahlen von 30—50 KV dünne Al-, Ag- und Au-Folien durchstrahlt und die relativen Intensitäten der Debyeringe gemessen und gemäß Gl. (11) aus diesen den Verlauf von A_X^2 berechnet und ihn mit dem von A_E^2 Gl. (30) verglichen. Die Übereinstimmung ist, jedenfalls in niedrigen Ordnungen, recht gut. Für Al z. B. ist die Abweichung bei Angleichung bei (220) für (111) etwa 6 Proz., für (331) und für (620) allerdings etwa 45 Proz. Dabei variiert das A_E^2 von 2 bis 70. Die Beurteilung ist dadurch erschwert, daß Absolutwerte nicht zur Verfügung stehen. Aber im ganzen scheint dieses Ergebnis doch, trotz dem oben Gesagten, sowohl die Anwendbarkeit der kinematischen Theorie als auch besonders den Ausdruck (31) zu bestätigen. Ältere gleichartige Messungen von G. P. Thomson an Gold hat N. F. Mott mit dem Ausdruck (31) verglichen und ebenfalls gute Übereinstimmung gefunden.

Herrn Prof. Dr. Glocker sind wir für die Anregung zu diesem Bericht und sein reges Interesse zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1) Die übersichtlichste Darstellung dieser Fragen findet sich bei A. H. Compton, X-rays and Elektrons, London 1928; dort auch weitere Literatur.
2) P. P. Ewald, Aufbau der festen Materie, Handb. d. Phys. Bd. XXIV, Springer 1926.
3) P. Debye, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 678, 738 u. 857, 1913.
4) P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
5) I. Waller, Theor. Stud. z. Interf.- u. Dispersionstheor. d. Röntgenstr. Univers. Arskrift Upsala, 1925.
6) H. Faxen, Ann. d. Phys. **54**, 615, 1917 u. Zeitschr. f. Phys. **17**, 266, 1923.
7) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **81**, 877, 1926.
8) I. Waller u. W. James, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 214, 1927.
9) W. James, I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 334, 1928.
10) W. James und W. Brindley, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 155, 1928.
11) W. James, W. Brindley und R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.
12) G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 u. 675, 1914.
13) G. Darwin, Phil. Mag. **43**, 800, 1922, Mosaikkristall.
14a) P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917.
14b) P. Ewald, Physik. Zeitschr. **26**, 29, 1925.
15) I. Waller, Ann. d. Phys. **79**, 261, 1926.
16a) A. Claassen, Zeitschr. f. phys. Chem. C XXIV, 139, 1926; Phil. Mag. **9**, 57, 1930.
16b) G. Greenwood, Phil. Mag. **3**, 963, 1927.
16c) A. Rusterholz, Zeitschr. f. Phys. **63**, 1, 1930.
16d) A. Rusterholz, Helv. Phys. Ac. IV. Jahrg., Nr. 2, 68—121, 1931.
17) I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1929.
18) Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
19a) E. Fermi, Zeitschr. f. Physik. **48**, 73, 1928.
19b) E. Fermi, Mem. Acad. d'Italia Rom 1, Fisica Nr. 2, 1930.
20) W. L. Bragg-West, Zeitschr. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.
21) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
22a) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
22b) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 426, 1928.
22c) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 225, 1929.
22d) L. Pauling, Proc. of the Roy. Soc. **114**, 181, 1927.
22e) I. A. Gaunt, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 328, 1928.
23) W. H. u. W. L. Bragg, X-rays and crystalstructure, 4. Ausg.
24) W. Friedrich, P. Knipping u. M. v. Laue, Sitz.-Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1912. 303 u. 363.
25) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
26) P. Debye, Physik. Zeitschr. **19**, 474, 1918.
27a) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 468, 1914.
27b) W. H. Bragg, Phil. Mag. **27**, 881, 1914.
28) A. H. Compton, Phys. Rev. **9**, 29, 1917.
29a) W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 309, 1921.
29b) W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **42**, 1. 1921.
30a) R. J. Havighurst, Phys. Rev. **28**, 869, 1926.
30b) R. J. Havighurst, Phys. Rev. **29**, 1, 1927.
31a) J. A. Bearden, Phys. Rev. **27**, 796, 1926.
31b) J. A. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927.
32) J. Brentano, Phil. Mag. **4**, 620, 1927.
33) W. James u. Firth, Proc. Roy. Soc. **117**, 62, 1927.
34) W. L. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. **215**, 253, 1915.
35) W. Duane, Proc. Nat. Ac. Sci. **11**, 489, 1925.
36) A. H. Compton, Phys. Rev. **9**, 49, 1917.
37) Prins, Zeitschr. f. Phys. **47**, 429, 1928.
38a) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.
38b) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **58**, 75, 1929.
39) H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.
40) Kronig, Physik. Zeitschr. **30**, 521, 1929.
41a) H. Mark u. Szilard, Zeitschr. f. Phys. **33**, 688, 1925.

41b) Nähring, Physik. Zeitschr. **31**, 40, 1930; Nachtr.: Physik. Zeitschr. **32**, 179, 1931.
42a) R. W. G. Wyckoff, Zeitschr. f. Kristallogr. **73**, 181, 1930.
42b) R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **35**, 583, 1930.
42c) R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **35**, 215, 1930.
42d) R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **36**, 1116—1120, 1930.
43) A. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931—936, 1929.
44a) C. S. Barrett, Proc. Nat. Ac. Americ. **14**, 20, 1928.
44b) C. S. Barrett, Phys. Rev. **31**, 159, 1928.
44c) C. S. Barrett, Phys. Rev. **31**, 1119, 1928.
44d) C. S. Barrett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928.
45) Arakatzu u. P. Scherrer, Helv. Phys. Acta III, 5/6, 428, 1930.
46) W. Brindley, Proc. of the Leeds Phil. Soc. Vol 1, Part IX, 402, 1929.
47) W. Brindley, Phil. Mag. **9**, 204, 1930.
48) A. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 1115, 1929.
49) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. **123**, 494, 1929.
50) R. W. G. Wyckoff u. A. Armstrong, Zeitschr. f. Kristallogr. **72**, 430, 1930.
51) D. K. Fromann, Phys. Rev. **36**, 1330, 1930.
52) E. O. Wollan, Phys. Rev. **35**, 1019, 1930.
53) A. Claassen, Proc. Phys. Soc. London **38**, 482, 1926.
54) W. James u. Randall, Phil. Mag. **1**, 1202, 1926.
55) McInnes u. Shedlovsky, Phys. Rev. **27**, 130, 1926.
56) Harris, Bates u. McInnes, Phys. Rev. **28**, 235, 1926.
57) G. Greenwood, Phil. Mag. **3**, 963, 1927.
58) R. W. G. Wyckoff u. A. Armstrong, Zeitschr. f. Kristallogr. **72** 319, 1929.
59a) G. Herzog, Helv. Phys. Ac. II, 169 u. 217, 1929.
59b) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **69**, 207, 1931.
60a) A. Rusterholz, Zeitschr. f. Phys. **65**, 226, 1930.
60b) A. Rusterholz, Helv. Phys. Ac. IV. Jahrg., Nr. 2, 68—121, 1931.
61) J. Brentano, Phil. Mag. **6**, 178, 1928.
62) P. Scherrer u. A. Stäger, Helv. Phys. Ac. I, 518, 1928.
63a) A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 925, 1930.
63b) A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 1427, 1930.
64) Y. H. Woo, Proc. N. A. S. **16**, 814, 1930.
65a) H. Bethe, Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.
65b) N. F. Mott, Nature **129**, 986, 1929.
65c) N. F. Mott, Scattering of Elektrons by Atoms, Proc. Roy. Soc. A **127**, 658, 1930.
65d) H. Mark u. R. Wierl, Atomfaktorbestimmungen mit Elektronen, Zeitschr. f. Phys. **60**, 741, 1930.
65e) N. F. Mott, Atomformfaktor, in Leipziger Vorträge 1930, Leipzig 1930, pag. 42.
65f) Dymond a. Watson, Proc. Roy. Soc. A **122**, 571, 1928.
65g) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. A **125**, 352, 1929.
65h) N. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 304, 1929.
66) Die Tabelle ist eine Erweiterung der Tabelle in: Landolt-Börnstein, Artikel „Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen" von R. Glocker.
67) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
68) G. A. Morton, Phys. Rev. **38**, 41, 1931.
69) R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der Mathematischen Physik, Springer 1924, S. 64.
70) W. James u. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.
71) Prins (Massenabsorption), Zeitschr. f. Phys. **63**, 477, 1930.
72a) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **70**, 583, 1931.
72b) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **70**, 590, 1931.
73a) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
73b) E. O. Wollan, Phys. Rev. **38**, 15, 1931
74) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 729, 1927.
75) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
76) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.

Stuttgart, Techn. Hochschule, Physikalisches Institut und Röntgenlaboratorium.

(Eingegangen 10. Oktober 1931.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einfachen Gasen.

(N_2, O_2, CO_2, CS_2, NH_3, H_2O.)[1]

Von H. Gajewski.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.
II. Theoretische und experimentelle Grundlagen.
III. Die Ergebnisse.
1. Stickstoff.
2. Sauerstoff.
3. Kohlendioxyd.
4. Schwefelkohlenstoff.
5. Ammoniak.
6. Wasserdampf.
Literaturverzeichnis.

1) Auszug aus einer Leipziger Dissertation.

I. Einleitung.

Bekanntlich ist es schon in mehreren Fällen gelungen, die Winkelverteilung der von einzelnen Molekülen gestreuten Röntgenstrahlung zu verstehen, indem die Interferenz der von verschiedenen Molekülteilen kommenden sekundären Strahlen gebührend berücksichtigt wurde. Es war dabei wesentlich, nicht nur auf die endlichen Gangdifferenzen zwischen verschiedenen Atomen zu achten, vielmehr mußten auch noch die Gangdifferenzen zwischen verschiedenen Partien der Einzelatome berücksichtigt werden. Letzteres geschieht durch die Einführung des Atomformfaktors, und sein Einfluß auf die Erscheinung ist um so bedeutender je kleiner die Ab-

stände von Atom zu Atom sind und je weniger die Elektronen um den Atomkern konzentriert sind. Man wird es also mit extremen Fällen zu tun haben, wenn man leichte mehratomige Gase untersucht, bei denen bekanntlich der Atomabstand klein und die Elektronenkonzentration gering ist. Über Versuche mit solchen Gasen wird im folgenden berichtet. Sie wurden unternommen um festzustellen, wie weit in diesen möglichst ungünstig gewählten Fällen die Atominterferenzen durch das Hereinspielen der endlichen Atomgröße verwischt werden und um gleichzeitig zu erkennen, ob auch hier noch die theoretische Formel für den Atomformfaktor in genügender Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen steht.

II. Theoretische und experimentelle Grundlagen[1].

Im Laufe der Entwicklung der Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen von der einfachen Thomsonschen (1) Formel bis zur Interferenztheorie von Debye (2) hat sich gezeigt, daß die Annahme, ein Molekül bestehe aus einem Gerüst von Atomen, von denen jedes eine zentrisch-symmetrische Elektronenverteilung aufweist, für die Berechnung der Streuung eine schon befriedigende Näherung darstellt.

Man kann mit dieser Annahme zur allgemeinen Streuformel in zwei Schritten gelangen. Zunächst denkt man sich die Elektronen eines jeden Atoms im betreffenden Atomkern vereinigt und gelangt damit zur Punkttheorie, die für die Streuintensität die Formel

$$I \sim \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \sum_p \sum_q \Psi_p \Psi_q \frac{\sin x_{pq}}{x_{pq}} \quad (p,q = 1,2,\ldots n) \qquad (1)$$

liefert.

$$\left(x_{pq} = 4\pi \frac{l_{pq}}{\lambda} \sin\vartheta/2;\right.$$

$$\left. l_{pq} \text{ Abstand vom Atom } p \text{ zum Atom } q\right).$$

Da die Atome aber keine streuenden Zentren von vernachlässigbar kleinen Dimensionen sind, genügt es nicht, wie die Punkttheorie annimmt, die Amplitudenfaktoren Ψ durch die Elektronenzahlen der betr. Atome zu ersetzen. Es muß vielmehr im zweiten Schritt wegen dieser unzulässigen Annahme eine Verbesserung vorgenommen werden, die wegen der angenommenen zentrisch-symmetrischen Elektronenverteilung im Einzelatom sehr einfach wird (3). Man erhält für die Streuintensität, wenn man die Thomas-Fermische (4) (5) Elektronenverteilung für das Einzelatom zugrunde legt, die allgemeine Streuformel

$$I \sim \sum_p \sum_q z_p z_q \Phi(k s a_p) \cdot \Phi(k s a_q) \frac{\sin x_{pq}}{x_{pq}} \qquad (2)$$

(z Atomnummer, $\Phi(u)$ liefert bei Benutzung der Grundlänge $a = \frac{0{,}47}{z^{1/3}}$ Å die Zerstreuungsamplitude für alle Atome gleichzeitig in ihrer Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit [vgl. P. Debye (3), W. L. Bragg und S. West (6) und L. Bewilogua (7)]). Dabei sind konstante Faktoren und der Polarisationsfaktor weggelassen.

Der Vergleich der Thomas-Fermischen mit der genaueren Hartreeschen (8) Ladungsverteilung wurde an Hand der Experimente (9—13) von Bewilogua (14) durchgeführt.

Die Ableitung der theoretischen Formel (2) ist gültig unter den folgenden Voraussetzungen:

1. Die Primärstrahlung ist unpolarisiert. Nach experimentellen Untersuchungen (15—18) trifft diese Annahme zu.
2. Die Atome ruhen. Wegen der Wärmebewegung ist diese Voraussetzung nicht erfüllt. Für Kristalle ist der Temperatureinfluß ganz geklärt (19—21). Für Einzelmoleküle sind bisher noch keine präzisen Versuche publiziert. Solche aber sind im hiesigen Institut für CCl_4 im Gange. Theoretisch wurde der Einfluß der Wärmebewegung auf die Zerstreuungskurven der Chlorsubstitutionsprodukte des Methan von Bewilogua berechnet (noch unveröffentlicht). Es zeigte sich, daß bei CCl_4 das Verhältnis der Intensität im Minimum zu der im Maximum für die verschiedenen Ordnungen der Extrema gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt für eine Schwingungsamplitude von 0,15 Å. Auch bei $CHCl_3$ sind die Experimente nach der Berücksichtigung aller Korrektionen (Comptonstrahlung, Winkelspreizung, Wärmebewegung) mit dieser Amplitude verträglich. Bei CH_2Cl_2 ist eine sichere Entscheidung zwischen den Amplituden 0,15 Å und 0,2 Å nicht möglich und bei CH_3Cl liegt der Einfluß der Wärmebewegung im Bereich der Meßfehler. Für unsere Zwecke genügt es zu wissen, daß der Effekt, der einen zusätzlichen allgemeinen Intensitätsabfall mit zunehmendem Winkel ϑ bewirkt, nur als für uns unwesentliche Korrektur in Betracht kommt.
3. In der Formel (2) ist nur die kohärente Streustrahlung berücksichtigt. Stets ist aber ein Untergrund von inkohärent gestreuter Strahlung vorhanden, der sich bei größeren Winkeln experimentell auch deutlich be-

[1] Ausführliches s. bei L. Bewilogua, Diss. Leipzig 1931 (Physikal. Zeitschr. **32**, 265, 1931) und H. Gajewski, Diss. Leipzig 1932, S. Hirzel.

merkbar macht. Seit Fertigstellung dieser Untersuchung ist im hiesigen Institut die inkohärente Streustrahlung berechnet worden (22 und 7). Es wurde gemäß diesen Rechnungen auch noch die Comptonstrahlung in die theoretischen Streukurven für die untersuchten Gase aufgenommen, wodurch sich vor allen Dingen bei größeren Streuwinkeln eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt.

Für die Untersuchung der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Wasser wurden 3 Aufnahmekammern benutzt, von denen 2 von Bewilogua (14) beschrieben wurden (Kammer für kleine und große Winkel). Die dritte hatte eine rechteckige Blende von $6 \times 2\,mm^2$ Querschnitt und 66 mm Länge, das Sekundärfenster rechteckigen Querschnitt von $10 \times 6\,mm^2$ und der Film einen Radius von ungefähr 60 mm. Diese Zelle eignet sich wegen des langen Weges der Röntgenstrahlen im Gas nur zu Streuaufnahmen an leichten Gasen, liefert aber da wegen des großen Blendenquerschnittes eine sehr gute Ausbeute. Mit diesem Apparat läßt sich der Winkelbereich von 25^0 bis 125^0 fotografieren.

Über die weiteren experimentellen Verhältnisse sei noch angeführt: Aufnahmen mit *CuKα*-Strahlen aus einer Haddingröhre auf Agfa-Laue-Film bei $25\,KV$ Scheitelspannung und 20—$25\,mA$; Filterung mit *Ni*-Folie von $10\,\mu$ Dicke; Belichtungszeiten zwischen 6 und 18 Stunden; Auswertung der Aufnahmen mit einem Zeissschen lichtelektrischen Registrierphotometer. Über die Umwertung der registrierten Elektrometerausschläge in Intensitäten und die notwendigen Korrekturen an den experimentellen Intensitäten (Berücksichtigung des Filmschleiers, der Polarisation, der Absorption der Strahlung im Gas und im Sekundärfenster der Kammer s. Bewilogua (14) und Gajewski [Diss. Leipzig 1932, S. Hirzel]). Die Eigenstrahlung der bestrahlten Elemente liefert wegen ihrer Weichheit infolge der Absorption im Sekundärfenster und in der Luftstrecke zwischen Fenster und Film keinen fälschenden Beitrag zur experimentell gemessenen Intensität. Die Comptonstrahlung wurde nach den Arbeiten von Heisenberg (22) und Bewilogua (7) in Rechnung gesetzt.

III. Die Ergebnisse.

Ganz allgemein kann man aus der Untersuchung des Streuvorganges Aufschluß erhalten über das Elektronengebäude im Atom und über die Abstände der Atome im Molekül. Für den ersten Zweck legt man ein bestimmtes Atommodell zugrunde und prüft mit Hilfe des Streuexperiments, ob die auf Grund der angenommenen Elektronenverteilung berechnete Streukurve dem experimentell bestimmten Intensitätsverlauf entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurde entsprechend den früheren theoretischen Überlegungen untersucht, ob die mit Hilfe der Thomas-Fermischen Elektronenverteilung gerechneten Streukurven der Wirklichkeit genügend genau nahekommen. Die Bestimmung der Atomabstände geschieht mit Hilfe charakteristischer Punkte der Streukurve, mit Hilfe der evtl. vorhandenen Interferenzmaxima und -minima. Es eignet sich jedoch zur Abstandsbestimmung auch jeder irgendwie anders charakteristische Punkt. In der theoretischen Kurve erscheinen diese Punkte bei bestimmten Werten von $\frac{x}{\pi}$ ($x = ksl$). Aus diesen Werten und den Werten von $s = 2 \sin \vartheta/2$, bei denen in der experimentellen Kurve die charakteristischen Stellen auftreten, berechnet man den Abstand l zweier Atome im Molekül zu

$$l = \frac{x}{ks} = \frac{x}{\pi} \frac{\lambda}{2s}.$$

Zur Berechnung der theoretischen Kurve muß natürlich zunächst ein angenäherter Abstand l angenommen werden, der aus spektroskopischen Messungen oder aus Kristalluntersuchungen entnommen werden kann. Durch geringe Variation dieses Wertes l, d. h. durch Streckung der Abszisse $x = ksl$ in der theoretischen Kurve, läßt sich dann erreichen, daß die Maxima und Minima tatsächlich für die Winkel auftreten, bei denen sie beobachtet wurden, und es wird so eine genaue Bestimmung des Atomabstandes möglich.

Es wurden zuerst die zweiatomigen Gase Stickstoff und Sauerstoff untersucht, um den Einfluß der Elektronenkonzentration, die ja mit wachsender Ordnungszahl gemäß der Beziehung $a = \frac{0{,}47}{z^{1/3}}$ Å für die charakteristische Länge a eines Atoms mit der Atomnummer z wächst, auf die Interferenzen zu zeigen. Theoretisch sollte die Interferenzerscheinung mit wachsender Elektronenkonzentration deutlicher hervortreten.

Die Untersuchungen an Kohlendioxyd sollen im Vergleich mit den Experimenten an O_2 zeigen, daß bei gleichbleibendem a ein größerer Atomabstand l günstiger für die Ausbildung der Interferenzerscheinung ist.

Die Durchstrahlung des dem Molekül des Kohlendioxyds analog gebauten CS_2-Moleküls zeigt wieder die bessere Ausbildung der Interferenzbanden, wenn die Dichte der Elektronen-

ladung sich mit zunehmendem Atomgewicht mehr um den Kern konzentriert.

Die Experimente an Ammoniak und Wasserdampf wurden angestellt zum Vergleich mit den F-Kurven der Atome N und O.

Im folgenden werden gemäß dieser Reihenfolge der Untersuchungen die experimentellen Ergebnisse angeführt und diskutiert.

1. Stickstoff.

In der Fig. 1 ist die Streukurve gezeichnet, wie man sie nach der Punkttheorie mit Cu-Strahlung bei einem Abstand $N-N$ von 1,10 Å erwarten sollte. Der Abstand 1,10 Å wurde aus

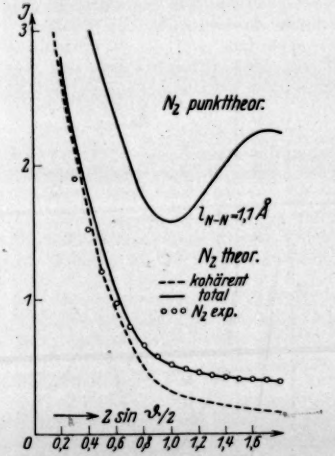

Fig. 1. (Experimentelle und theoretische Intensität wurden bei $s = 0{,}8$ einander gleichgesetzt.)

Messungen des Trägheitsmomentes mit Hilfe des Ramaneffektes von Rasetti (23) berechnet. Es würde dann ein Maximum kommen bei $\vartheta \approx 120^0$. Das Experiment zeigt dieses Maximum nicht. Berücksichtigt man die endliche Dimension der Elektronenhülle unter Verwendung des charakteristischen Radius

$$a = \frac{0{,}47}{7^{1/3}} = 0{,}246 \text{ Å},$$

so erhält man die untere gestrichelte Kurve der Fig. 1, die gemäß der allgemeinen Streuformel durch

$$I \sim 2 z_N^2 \cdot \Phi_N^2(u) \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right)$$

mit $z_N = 7$; $u = ks \cdot 0{,}246$; $x = ksl$; $l = 1{,}10$ Å dargestellt wird. Das Maximum ist vollkommen verschwunden. Es ist nur ein glatter Abfall der Streuintensität mit wachsendem ϑ übrig geblieben. Die untere ausgezogene Kurve der Fig. 1 gibt die totale Streukurve für das Stickstoffmolekül wieder, der Unterschied gegenüber der gestrichelten Kurve also die Intensität der Comptonstrahlung, die nach Heisenberg (22) berechnet wurde.

Die experimentellen Resultate (in der Fig. 1 dargestellt durch Kreise) wurden aus insgesamt 6 Aufnahmen mit den verschiedenen Kammern gewonnen. Die Intensitäten sind Mittelwerte, und die notwendigen Korrekturen sind bereits angebracht. Der Intensitätsverlauf zeigt qualitative Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve: einen glatten Abfall ohne ein nach der Punkttheorie zu erwartendes Interferenzmaximum bei etwa $s = 1{,}74$.

In der experimentellen Kurve fällt gegenüber der theoretischen Kurve der kohärenten Streustrahlung der weniger rasche Abfall nach großen Werten von s hin auf. Der Überschuß an Intensität gegenüber der theoretischen kohärenten Streukurve bei großen Winkeln läßt sich qualitativ durch die bei der Streuung auftretende Comptonstrahlung und durch die nicht streng bestehende Monochromasie der Primärstrahlung erklären, wie der Vergleich mit der Gesamtstreukurve zeigt. Jedenfalls aber genügt die Berücksichtigung der endlichen Größe der Elektronenhülle des Einzelatoms, um das Fehlen eines Interferenzmaximums zu erklären.

2. Sauerstoff.

Die theoretische Kurve, die durch

$$I = 2 \cdot 8^2 \cdot \Phi_0^2 \cdot \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right)$$

dargestellt wird (s. Fig. 2, gestrichelte Kurve; der Faktor 8^2 ist weggelassen) wurde mit dem Abstand l_{O-O} von 1,21 Å gerechnet, der sich aus dem mit Hilfe des Ramaneffektes durch Rasetti (23) bestimmten Trägheitsmoment berechnet. (Nach einer Arbeit von Ossenbrüggen (24) über die Termdarstellung der Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls ergibt sich für l_{O-O} der Wert 1,20 Å). Wie die obere Kurve der Fig. 2 zeigt, wäre nach der Punkttheorie das erste Interferenzmaximum bei $\vartheta \approx 105^0$ zu erwarten, das aber wegen der endlichen Elektronenhülle $\left(a = \frac{0{,}47}{8^{1/3}} = 0{,}235\right)$ durch den Einfluß des Atomformfaktors stark abgeflacht wird, jedoch so, daß es noch ein wenig zu erkennen ist. Die geringe Vergrößerung des Abstandes und die etwas konzentriertere Elektronenladung im Falle von O_2 sollten also der

Theorie nach genügen um gegenüber N_2 das erste Maximum immerhin, wenn auch sehr schwach, hervortreten zu lassen. Der experimentelle Intensitätsverlauf (dargestellt durch Kreise), der aus insgesamt 5 Aufnahmen mit den drei verschiedenen Kammern durch Mittelbildung gewonnen wurde, stimmt wieder qualitativ mit der theoretischen gestrichelten Kurve

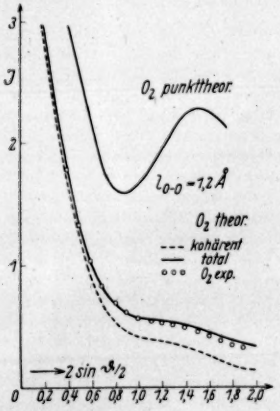

Fig. 2.

der kohärenten Streustrahlung überein. Vor allem ist das Maximum in der Tat angedeutet. Die Abweichungen in der Gesamtintensität bei größeren Winkeln lassen sich hier in gleicher Weise wie bei Stickstoff erläutern. Die experimentellen Ergebnisse schließen sich der Gesamtstreukurve (kohärente + inkohärente Strahlung; ausgezogene, untere Kurve der Fig. 2) besser an als der Kurve für kohärente Strahlung allein. Bei der Berechnung der Gesamtstreukurve, die für das Einzelmolekül gilt, wurde die Verdrückung der zentrisch-symmetrisch angenommenen Elektronenatmosphären bei zusammengesetzten Molekülen nicht berücksichtigt. Die Bindungselektronen liefern zwar als äußere Elektronen nur geringe Beiträge zur Gesamtstreuung (vgl. R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood (13); Streuung von Aluminiumionen verschiedener Wertigkeit), jedoch können experimentell festgestellte Abweichungen, die zwar vorhanden, aber bei der erreichten Genauigkeit unserer Versuche nicht sehr sicher sind, etwas Aufschluß geben über die Ladungsverteilung dieser Bindungselektronen. (Die Annahme zentrisch symmetrischer Ladungsverteilungen für die das Molekül bildenden Atome erweist sich somit als schon gute Näherung.) Bei größerer Genauigkeit der Experimente, d. h. bei experimenteller oder theoretischer genauerer Erfassung der Einwirkungen des Comptoneffektes und der Wärmebewegung auf die Streukurven und im Falle, daß die Fermische Potentialgleichung für kompliziertere Konfigurationen, etwa für das Zweizentrensystem gelöst wird (vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen von E. Fermi (5)), kann man in dieser Beziehung Fortschritte in der Erforschung der räumlichen Ladungsverteilung der Bindungselektronen erwärten.

3. Kohlendioxyd.

Betrachtet man die Atome als strahlende Punkte, so erhält man für die Streuintensität, wenn man die Streuung des *C*-Atoms zuerst außer acht läßt und die Streuamplitude des *O*-Atoms gleich 1 gesetzt wird, den Ausdruck

$$I = 2\left(1 + \frac{\sin k s l_{O-O}}{k s l_{O-O}}\right),$$

der durch die untere Kurve der Fig. 3 dargestellt ist. Berücksichtigt man vom Standpunkte der Punkttheorie aus auch die Streuung des *C*-Atoms, so treten neben den Interferenzen der *O*-Atome

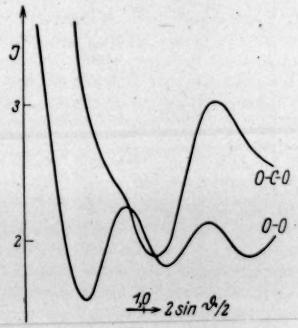

Fig. 3.

noch die Interferenzen zwischen *C*- und *O*-Atomen auf. Dabei geht der Abstand $l_{C-O} = \frac{1}{2} l_{O-O}$ (lineares CO_2-Modell!) ein und in der Kurve der durch den Ausdruck

$$I = 2\left(1 + \frac{\sin k s l_{O-O}}{k s l_{O-O}}\right) + 4 \cdot \frac{6}{8} \cdot \frac{\sin k s l_{C-O}}{k s l_{C-O}} + \left(\frac{6}{8}\right)^2$$

dargestellten Streuintensität wird deshalb das erste Maximum stark abgeflacht, während das zweite eine Erhöhung erfährt, da ja an der Stelle des ersten Maximums der zweite Ausdruck ein Minimum und an der Stelle des zweiten Maximums sein erstes Maximum hat.

Der Wert $\frac{6}{8}$ in der Formel mißt das Verhältnis der Elektronenzahlen und damit der Streuamplituden der beiden Atome. Die Abflachung des ersten Maximums, die nachher auch experimentell gefunden werden wird, ist also im wesentlichen auf die Streuwirkung des C-Atoms zurückzuführen, weniger auf den Einfluß der Atomgröße auf die Interferenzen. Da im Sinne von Thomas-Fermi die Streuamplitude aber nicht einfach proportional z gesetzt werden kann, sondern durch $\Psi = \Phi(ksa) \cdot z$ mit $a = \frac{0{,}47}{z^{1/3}}$ Å gegeben ist, so erhält man statt der betrachteten Streukurven die durch den Ausdruck (1) dargestellte Kurve für die Streuung des CO_2-Moleküls (s. Fig. 4 links, gestrichelte Kurve).

$$I = 2 \cdot 8^2 \cdot \Phi_1^2 \left[1 + \frac{\sin ksl_{O-O}}{ksl_{O-O}}\right] + 6^2 \cdot \Phi_2^2 + 4 \cdot 8 \cdot 6 \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \frac{\sin ksl_{C-O}}{ksl_{C-O}} \quad (1)$$

(Φ_1 bzw. Φ_2 Streufunktion für das O- bzw. C-Atom; $l_{O-O} = 2\,l_{C-O}$). Für die Berechnung der Streuintensität nach dieser Formel wurde wie oben das lineare Modell zugrunde gelegt. Nach den neuesten Messungen des Dipolmomentes der Kohlensäure von Stuart (25) und Zahn (26) und den Untersuchungen Rasettis (27) über den Ramaneffekt des CO_2-Moleküls scheint diese Annahme durchaus sichergestellt. Zuerst wurden die Braggschen (28) Atomradien aus Kristalluntersuchungen für die Wahl des Abstandes C—O verwandt. Die mit diesem Abstand 1,38 Å [Atomdurchmesser von $C = 1{,}54$ Å, Durchmesser von $O = 1{,}30$ Å (nach Rasetti = 1,21 Å)] gerechnete Kurve zeigte die Maxima bei zu kleinen Winkeln. Deshalb wurde ein kleinerer Abstand C—O von 1,1 Å gewählt, womit die Lage der Maxima und der Intensitätsverlauf gut wiedergegeben werden.

Für die Darstellung der experimentellen Intensität (in der Fig. 4 links dargestellt durch Kreise; außerdem wurde in der Fig. 4 rechts noch einmal der gesamte Streuverlauf wiedergegeben, da ja nach der photographischen Methode nicht nur einzelne Punkte der Streukurve ermittelt werden) wurden 5 Aufnahmen verwandt, die in den 3 verschiedenen Aufnahmekammern gemacht wurden und in den gemeinsamen Winkelbereichen auf $\pm$ 5 Proz. übereinstimmen. Die qualitative Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve ist wieder gut. Das erste Maximum, das infolge der Streuwirkung des C-Atoms und infolge der endlichen Dimension der Elektronenhüllen der Einzelatome in der theoretischen Streukurve (gestrichelt) vollkommen verschwunden ist, scheint allerdings im experimentellen Intensitätsverlauf ein klein wenig angedeutet zu sein. Das zweite Maximum ist in beiden Kurven in gleicher Weise ausgebildet. Die ausgezogene Kurve der Fig. 4 links stellt die gesamte Streuintensität

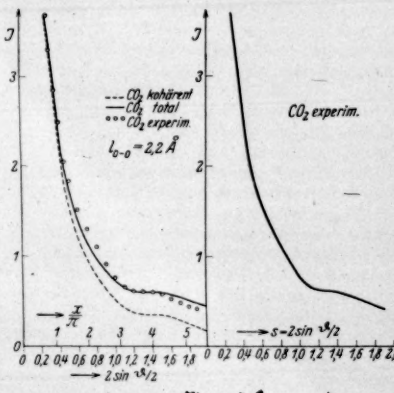

Fig. 4.

(kohärente Strahlung + Comptonstrahlung) des linearen CO_2-Moleküls dar. Auf sie wurden auch die experimentellen Resultate bezogen.

Man wird den Unterschied zwischen experimenteller und theoretischer Kurve in der Gegend des ersten Maximums wohl auf die Abweichungen von der zentrisch-symmetrisch angenommenen Ladungsverteilung der Atome des CO_2-Moleküls zurückführen müssen. Bei größerer Genauigkeit der Versuche (evtl. monochromatische Strahlung) kann man hieraus vielleicht etwas über die Ladungsverteilung der Bindungselektronen erfahren. (Eine Rechnung, die den Einfluß der Abweichungen von der zentrisch-symmetrischen Ladungsverteilung auf die Streukurve zeigt, wurde für das H_2-Molekül von H. S. W. Massey (35) durchgeführt). Bei dem analog gebauten CS_2-Molekül wird ein Einfluß dieser Art wegen der in bezug auf C größeren Elektronenzahl von S wesentlich geringer sein (s. die Streukurve von Schwefelkohlenstoff, Fig. 6).

Auf Grund der experimentellen Daten zwischen linearem und leicht gewinkeltem Modell des CO_2-Moleküls zu entscheiden ist nicht möglich. Durch die bei der Winkelung entstehende Änderung des Abstandes l_{C-O} bezüglich l_{O-O} wird die Streukurve nur in ganz geringem Maße geändert. Die Abweichungen der beiden Streukurven würden innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen.

Die Zerstreuungskurve für das CO_2-Molekül eignet sich nicht gut zur Bestimmung des Abstandes der O-Atome durch Vergleich der experimentellen und theoretischen Kurve mit Hilfe von charakteristischen Punkten entsprechend den Bemerkungen am Anfang dieses Kapitels. Jedoch zeigen die theoretischen Streukurven mit den Abständen $l_{O-O} = 2{,}1$ und $2{,}3$ Å, die die experimentellen Ergebnisse nicht so gut wiedergeben, daß der Wert $l_{O-O} = 2{,}20$ Å den wahrscheinlichsten Wert für den Abstand der Sauerstoffatome darstellt. Mit Rücksicht auf alle Nebenumstände müssen die Fehlergrenzen zu $\pm$ 0,15 Å angegeben werden.

Neuerdings liegen Messungen von Wierl (29) über den Atomabstand im CO_2-Molekül vor. Der Verfasser fand mit Hilfe seiner Methode der Elektronenstrahlstreuung einen Abstand $2{,}25 \pm 0{,}05$ Å, der gut mit dem von uns ermittelten Atomabstand übereinstimmt. Ob die Fehlergrenze hier richtig geschätzt ist, scheint zweifelhaft mit Rücksicht darauf, daß Wierl die Beugungsringe nur okular beobachtet und keine Intensitätskurven bestimmt hat.

Aus einer neueren Arbeit von W. V. Houston und C. M. Lewis (30) über den Raman-effekt der Kohlensäure folgt mit Hilfe des Trägheitsmomentes $\Theta = 70 \cdot 10^{-40}$ gcm² ein Abstandswert von 2,3 Å in befriedigender Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Houston ist die Fehlergrenze auf $\pm$ 5 Proz. zu schätzen. Hiernach wird der Fehler in der Abstandsbestimmung $\pm$ 0,06 Å.

Gegenüber diesem Wert des Abstandes der O-Atome in dem freien Gasmolekül ergibt sich für den Atomabstand im Kristall aus Messungen von Keesom und de Smedt (31) ein Wert von 2,11 Å. Diese Verfasser bestimmten die Struktur des festen CO_2 nach dem Debye-Scherrer-Verfahren und fanden bei kubischer Symmetrie und 4 Molekülen im Elementarparallelepiped eine Kantenlänge von 5,63 Å. Der Abstand $C - O$ muß bestimmt werden durch Vergleichen der Intensitäten verschiedener Interferenzlinien. Danach ist es erklärlich, daß die Genauigkeit nicht sehr groß sein kann. H. Mark und E. Pohland (Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 293, 1925) geben für den Abstand der O-Atome auf Grund ähnlicher Messungen den stark abweichenden Wert 3,18 Å an. Nach einer Bemerkung von W. H. Keesom und J. de Smedt (Zeitschr. f. Kristallogr. **62**, 312, 1925) ist aber ohne Zweifel der von diesen Forschern angegebene kleinere Wert vorzuziehen. Ferner sei bemerkt, daß mit den Braggschen (28) Radien keine Übereinstimmung mit der Erfahrung erreicht werden kann. Nach der Braggschen Tabelle sollte man für den Abstand l_{O-O} den viel zu großen Wert 2,84 Å erwarten.

4. Schwefelkohlenstoff.

In der Fig. 5 ist entsprechend wie bei CO_2 zuerst die Streufunktion für S_2 (untere Kurve) nach der Punkttheorie dargestellt.

Bei der oberen Kurve ist die Streuwirkung des zentralen C-Atoms in dem linearen Molekülmodell mit berücksichtigt. Sie äußert sich wieder in der Abflachung des ersten Maximums, wenn auch wegen des in bezug auf O größeren Streuvermögens der Schwefelatome nicht so stark

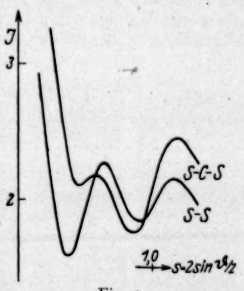

Fig. 5.

wie bei CO_2, ferner in der Erhöhung des zweiten Maximums und in der geringen Verschiebung der Interferenzbanden. Als Abstand S—S wurde der Wert 3,0 Å zugrunde gelegt. Der aus den Braggschen (28) Atomradien gebildete Abstand erwies sich ebenso wie bei CO_2 als zu groß (Abstand $S - S = 1{,}54 + 2 \cdot \frac{2{,}05}{2} = 3{,}59$ Å; Atomdurchmesser von $S = 2{,}05$ Å). Für die gesamte kohärente Streuintensität bei Berücksichtigung der Atomgröße erhält man die gleiche Formel wie im Falle von CO_2 bei entsprechender Bedeutung der Ausdrücke und mit anderen Zahlfaktoren wegen der Ersetzung von O durch S. Die Comptonstrahlung wurde wieder nach den Arbeiten von Heisenberg (22) und Bewilogua (7) berücksichtigt.

In der Fig. 6 sind die theoretische Kurve der kohärenten Strahlung (gestrichelt) und die Gesamtstreukurve und der aus 4 Aufnahmen mit 2 verschiedenen Kammern gewonnene experimentelle Streuverlauf (dargestellt durch Kreise) eingezeichnet. Die Übereinstimmung des Intensitätsverlaufs, der in Fig. 6 rechts noch einmal ganz wiedergegeben ist, ist recht gut.

Entsprechend den Bemerkungen am Anfang dieses Kapitels wurde durch Vergleich der experimentellen und theoretischen Kurve der

$s = 2 \sin \vartheta/2$ exp.	$\frac{x}{\pi}$ theor.	$l = \frac{\lambda}{2s} \cdot \frac{x}{\pi}$	charakt. Punkt der Streukurve
0,83	3,27	3,03	45°-Tangente
0,53	2,10	3,05	1. Wendetangente
0,64	2,55	3,07	1. Maximum
1,05	4,15	3,04	Horizont. Tgte.

Abstand der S-Atome mit Hilfe von 4 charakteristischen Punkten der Streukurve ermittelt. Die Tabelle gibt in der 1. Spalte die experimentellen Werte von $s = 2 \sin \vartheta/2$, in der zweiten die zugehörigen theoretischen Werte von $\frac{x}{\pi}$ der in der vierten Spalte angeführten charakteristischen

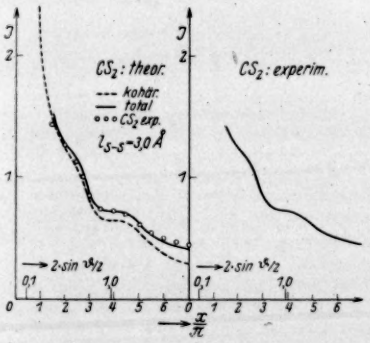

Fig. 6.

Punkte der Streukurve. In der dritten Spalte sind schließlich die auf Grund der Beziehung

$$l = \frac{\lambda}{2s} \cdot \frac{x}{\pi}$$

gerechneten Werte des Abstandes der Schwefelatome aufgeführt. Als Mittelwert ergibt sich

$$l_{S-S} = 3{,}05 \pm 0{,}10 \text{ Å}.$$

Obwohl die Abstandsbestimmung aus der Streukurve nach der Tabelle genauer ist, haben wir es doch vorgezogen, den wahrscheinlichen Fehler etwas groß anzugeben mit Rücksicht auf alle sonstigen Nebenumstände.

Wierl (29) fand mit Elektronenstrahlen den Abstand

$$l_{S-S} = 3{,}20 \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

Wir halten auch hier wieder den von Wierl angegebenen wahrscheinlichen Fehler für zu klein. Im übrigen zeigt eine CS_2-Aufnahme den physiologischen Effekt, der bei der Betrachtung der Kathodenstrahlaufnahmen eine so große Rolle spielt, besonders deutlich. Die Wellungen der Intensitätskurve geben auch bei den Röntgenaufnahmen bei okularer Betrachtung den Eindruck schöner, gut ausmeßbarer Schwärzungsmaxima.

Es ist von Interesse, den ermittelten Abstand mit dem aus spektroskopischen Messungen resultierenden Abstand zu vergleichen. Aus dem von Jenkins (32) auf Grund von Absorptionsmessungen im nahen Ultraviolett angegebenen Trägheitsmoment des normalen CS_2-Moleküls ($205 \cdot 10^{-40}$ gcm^2) berechnet man einen Abstand $S - S$ von 2,77 Å. Es könnte eine Differenz in den Abstandswerten auf Grund der Tatsache erklärt werden, daß man bei spektroskopischen Untersuchungen ja den Kernabstand, dagegen bei unseren Versuchen so etwas wie den Abstand der Elektronenladungsschwerpunkte mißt. Vorläufig möchten wir indessen glauben, daß der spektroskopisch bestimmte Kernabstand zu klein ist.

5. Ammoniak.

Die Streuversuche an NH_3 wurden vorgenommen, um einen Vergleich der experimentell gewonnenen Streuintensität mit der F-Kurve für das Stickstoffatom anzustellen in der Annahme, daß der Einfluß der H-Atome klein sein würde. Von vornherein konnte man wegen des Einflusses der Comptonstrahlung keine vollkommene Übereinstimmung mit der theoretischen Streukurve bei großen Winkeln erwarten. Aber die Übereinstimmung der durch die Versuche festgestellten Streuintensität mit der theoretischen war auch bei kleinen Winkeln keineswegs befriedigend. Es war deshalb zu vermuten, daß die Interferenzen zwischen N- und H-Atomen einerseits und zwischen den Wasserstoffatomen untereinander andererseits einen immerhin zu beachtenden Einfluß haben. Deshalb wurde die Streukurve für die NH_3-Pyramide mit den Abständen

$$N - H = 0{,}98 \text{ Å}$$
$$H - H = 1{,}43 \text{ Å}$$

berechnet, die der Arbeit von Badger und Mecke (33) über das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks entnommen wurden. Man erhält für die Streuintensität den Ausdruck

$$I = \Phi_N^2 + \frac{3}{7^2} \Phi_H^2 \left(1 + \frac{2 \sin x}{x}\right) + \frac{6}{7} \cdot \Phi_H \cdot \Phi_N \frac{\sin x'}{x'}$$

$$\text{mit} \quad \begin{matrix} x = ksl_{H-H} \\ x' = ksl_{N-H} \end{matrix}.$$

Die Abweichung gegenüber der Stickstoffstreukurve besteht in einer Vergrößerung der Intensität bei kleinen Streuwinkeln, während bei großen Winkeln die Streuintensität fast unverändert bleibt. Die Übereinstimmung der theoretischen kohärenten NH_3-Streukurve mit der experimentellen ist nun bei kleinen Winkeln sehr gut. Bei großen Werten von $2 \sin \vartheta/2$ zeigt sich jedoch immer noch ein Überschuß der experimentellen Streuintensität, der der Comptonstrahlung zuzuschreiben ist, wie der Vergleich

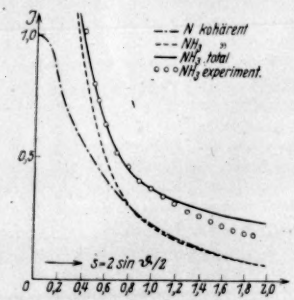

Fig. 7.

der experimentellen Ergebnisse mit der Gesamtstreukurve zeigt (s. Fig. 7). Da die Heisenbergschen (22) Rechnungen für Atomnummern < 6 eine schlechte Näherung darstellen, wurde die inkohärente Strahlung des H-Atoms wellenmechanisch berechnet. (Ob die kohärente Strahlung Φ_H^2 des H-Atoms wellenmechanisch oder nach Thomas-Fermi berechnet wird, ist von geringem Einfluß auf die kohärente Streukurve von NH_3.) Die Fig. 7 gibt die theoretischen Streukurven von N (strichpunktiert) und NH_3 und die experimentellen Resultate (dargestellt durch Kreise) wieder.

Es fällt die schlechte Übereinstimmung zwischen der theoretischen Gesamtstreukurve und den experimentellen Ergebnissen bei großen Winkeln auf. Mit Rücksicht auf die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei Wasserdampf muß man diese Abweichungen vielleicht experimentellen Fehlern, etwa der ungenügenden Trocknung des NH_3 zuschreiben.

6. Wasserdampf.

Die nach 4 Aufnahmen ermittelte Streukurve wurde zuerst mit der theoretischen kohärenten Streukurve des Sauerstoffatoms verglichen. Dabei zeigte sich neben der zu großen experimentellen Intensität bei großen Streuwinkeln, die durch das Auftreten der Comptonstrahlung erklärt werden kann, ebenso wie im Falle des Ammoniaks auch bei kleinen Streuwinkeln ein Überwiegen der experimentellen Streuintensität gegenüber der theoretischen. Es wurde deshalb der Einfluß der H-Atome gemäß der Theorie unter Zugrundelegung der Abstände

$$O - H = 0{,}86 \text{ Å}$$
$$H - H = 1{,}28 \text{ Å},$$

die einer Arbeit von Mecke (34) über das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes entnommen wurden, in Rechnung gezogen. Man erhält dann für die Intensität den Ausdruck

$$I = \Phi_O^2 + \frac{1}{8^2} \cdot \Phi_H^2 \cdot 2 \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right) + \frac{1}{2} \Phi_H \Phi_O \frac{\sin x'}{x'}$$

$$\text{mit} \quad x = k s l_{H-H}, \quad x' = k s l_{O-H}.$$

Die gesamte Wirkung zwischen O- und H-Atomen (drittes Glied der Summe) und zwischen H-Atomen untereinander (zweites Glied) beruht in einer Vergrößerung der Streuintensität bei kleinen Winkeln, während bei großen Winkeln die Beiträge der Zusatzglieder zur Streuintensität Φ_O^2 des O-Atoms verschwindend klein sind. Der erneute Vergleich der kohärenten theoretischen und der experimentellen H_2O-Streukurve zeigt bei kleinen Winkeln jetzt wesentlich bessere Übereinstimmung. Es wurde schließlich

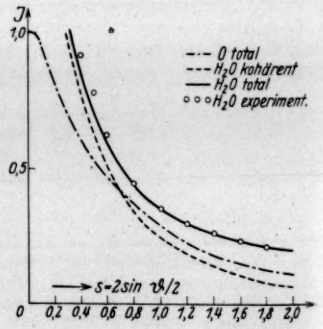

Fig. 8.

auch noch die Comptonstrahlung in Rechnung gezogen, wodurch sich auch bei großen Werten von $2 \sin \vartheta/2$ gute Übereinstimmung ergibt. In der Fig. 8 sind die theoretischen Gesamtstreukurven für das O-Atom und das H_2O-Molekül und die experimentellen Ergebnisse (durch Kreise) wiedergegeben.

Nach diesen Erfahrungen hat es den Anschein, als ob in der Tat die geringe Streuung der *H*-Atome sich doch noch experimentell im Interferenzeffekt bemerkbar macht, da sich sonst auch durch Berücksichtigung des inkohärenten Anteils der Intensitätsüberschuß bei kleinen Streuwinkeln nicht erklären läßt. Es ist hingegen damit nichts ausgesagt über die Ladungsverteilung im *H*-Atom.

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1929 bis 1931 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig. Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. P. Debye für sein stetes, förderndes Interesse an den Untersuchungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis.

1) J. J. Thomson, Conduction through Gases, p. 325.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
3) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
4) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
5) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928 und Leipziger Vorträge 1928, S. Hirzel, Leipzig.
6) W. L. Bragg und S. West, Zeitschr. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.
7) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
8) J. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
9) A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 1115, 1929.
10) G. W. Brindley, Phil. Mag. **9**, 204, 1930.
11) R. W. James, J. Waller und J. Hartree, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 334, 1928.
12) P. Scherrer und A. Stäger, Helv. Phys. Acta **1**, 518, 1928.
13) R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 401, 1929.
14) L. Bewilogua, Diss. Leipzig 1931 (Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931).
15) H. Mark und K. Wolf, Zeitschr. f. Phys. **52**, 1, 1929.
16) E. O. Wollan, Proc. Nat. Ac. Amer. **14**, 864, 1928.
17) J. A. Bearden, Proc. Nat. Ac. Amer. **14**, 539, 1928.
18) Hanns Haas, Ann. d. Phys. **85**, 470, 1928.
19) P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
20) I. Waller, Diss. Upsala 1925.
21) R. W. James und E. M. Firth, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 62, 1927.
22) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
23) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.
24) W. Ossenbrüggen, Zeitschr. f. Phys. **49**, 167, 1928.
25) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **47**, 457, 1928 und Naturw. **16**, 27, 1928.
26) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.
27) F. Rasetti, Nature Bd. **123**, 205, 1929.
28) W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.
29) R. Wierl, Physik. Zeitschr. **31**, 1028, 1930 und Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 949, 1930.
30) W. V. Houston und C. M. Lewis, Phys. Rev. **37**, 227, 1931.
31) de Smedt und Keesom, Zeitschr. f. Kristallogr. **62**, 312, 1926.
32) F. A. Jenkins, Astrophys. Journ. **70**, 191, 1929, Nr. 3.
33) R. W. Badger und R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chemie (B) **5**, 333, 1929.
34) R. Mecke, Physik. Zeitschr. **30**, 907, 1929.
35) H. S. W. Massey, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 77, 1931.

(Eingegangen 3. Dezember 1931.)

Über die Kapazität von Elektrometern.

Von L. Dees.

Bei der Verwendung von Elektrometern zur Messung sehr kleiner Elektrizitätsmengen wird trotz der hierüber angestellten Untersuchungen[1]) vielfach außer acht gelassen, daß die Ladungsempfindlichkeit des Instrumentes bei Änderung der Voltempfindlichkeit Variationen unterworfen ist, die ihrer Größe wegen durchaus nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Es ist jedenfalls zwecklos, nach irgendeiner der bekannten Methoden[2]) die „Kapazität" des Elektrometers zu bestimmen, die Voltempfindlichkeit zu messen und daraus dann die Elektrizitätsmenge zu berechnen; vielmehr muß die Bestimmung der Ladungsempfindlichkeit stets in demjenigen elektrischen und mechanischen Zustand des Elektrometers geschehen, in dem das Instrument benutzt werden soll[3]). Die experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß die Änderung der „Kapazität" mit der Empfindlichkeit bis zu einigen 100 Proz. betragen kann und sich daher bei Messungen von Elektrizitätsmengen erhebliche Fehler nur dann vermeiden lassen, wenn man direkt die „Ladungsempfindlichkeit" des Elektrometers bestimmt.

Die Versuche wurden mit einem Einfaden-Elektrometer angestellt, in dessen Schutzkappe

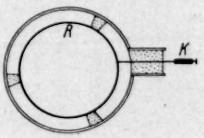

Fig. 1.

eine Hilfsvorrichtung eingebaut war. Diese bestand (Fig. 1) aus einem etwa 10 mm hohen

1) F. Harms, Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904, Ann. d. Phys. **10**, 816, 1903.
2) z. B. H. Witte, Physik. Zeitschr. **28**, 429 und 651, 1927.
3) F. Harms, Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904, Ann. d. Phys. **10**, 816, 1903.

Metallring R, der gegen das Gehäuse durch Hartgummikeile isoliert war; eine Klemme K gestattete den Ring auf beliebiges Potential zu bringen bzw. zu erden. Auf den zum Elektrometerfaden führenden Kontakt war ein Quecksilbernapf N (Fig. 2) aufgesetzt; ein mit Anschlag versehener Draht erlaubte durch Einsenken in diesen Quecksilbernapf den Elektrometerfaden auf beliebiges Potential zu bringen bzw. zu erden. Durch Laden bzw. durch Erden des Ringes R bei isoliertem Fadensystem läßt sich dann dem Fadensystem eine von den sonstigen Eigenschaften des Elektrometers unabhängige Elektrizitätsmenge zuführen, die dem an den Ring gelegten Potential proportional ist.

Zur Bestimmung der Absolutwerte mußte der Influenzierungskoeffizient ($\varkappa$) des Ringes gemessen werden. Das geschah mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators, dessen Konstante ($k = 41{,}3$) bekannt war. Seine innere Elektrode wurde mit dem Fadensystem verbunden und nahezu gleiche Elektrizitätsmengen einmal mit Hilfe des Ringes, das andere Mal mit Hilfe des Kondensators auf das Elektrometersystem gebracht. Sind v und v' die Spannungen an Ring bzw. Kondensator, welche die Ausschläge e und e' ergeben, so ist $\varkappa = k \cdot \frac{v'}{v} \cdot \frac{e}{e'}$. Als Mittelwert aus gut übereinstimmenden Messungen wurde $\varkappa = 0{,}51$ cm gefunden.

Die Messungen wurden in folgender Weise vorgenommen mit der aus Fig. 2 ersichtlichen

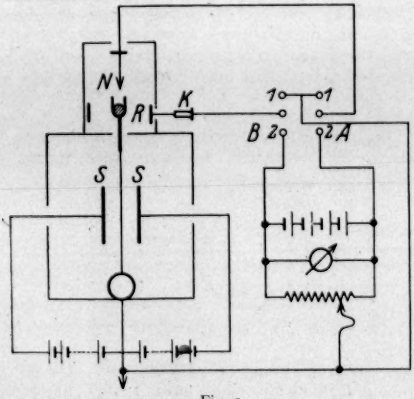

Fig. 2.

Schaltung. Die Spannungen für den Ring R und für den Elektrometerfaden wurden mit einer Potentiometerschaltung hergestellt. An den beiden Schneiden S liegen die Pole einer in der Mitte geerdeten Akkumulatorenbatterie; Faden und Ring können durch die Schalter A und B an Erde oder Spannung gelegt werden. Zur Erläuterung der Versuche und zur Erklärung der in den Tabellen angegebenen Werte sei eine Messung ausführlich mitgeteilt: An den Schneiden liegt die Hilfsspannung $\pm$ 150 Volt. 1. An den über A_1 zunächst geerdeten Faden wird durch A_2 eine entsprechend gewählte Spannung ($v_0 = 0{,}12$ V) gelegt. Bei mehrmaliger Wiederholung ergeben sich folgende Ausschläge in Skt: 25,4; 25,7; 25,3; Mittel $e_0 = 25{,}4$. 2. Der Faden wird über A_1 wieder geerdet und nun der bisher abgeleitete Ring an das Potential B_2 ($v = 1{,}88$ V) gelegt. 3. Jetzt isoliert man durch Hochheben des Zuleitungsdrahtes das Fadensystem und erdet den Ring wieder. Bei Wiederholung erhält man die Ausschläge 26,7; 26,8; 26,5; Mittel $e = 26{,}7$.

Man erhält

$$\varepsilon_0 = \frac{e_0}{v_0} = \frac{25{,}4}{0{,}12} = 212 \frac{\text{Skt}}{\text{Volt}};$$

$$\varepsilon = \frac{e}{v \cdot \varkappa} = \frac{26{,}7}{1{,}88 \times 0{,}51} = 27{,}5 \frac{\text{Skt}}{\text{Volt} \times \text{cm}}.$$

Das Verhältnis $\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = \frac{e_0}{e} \cdot \frac{v}{v_0} \cdot \varkappa = \frac{212}{27{,}5} = 7{,}7$ cm ist die scheinbare „Kapazität" des Elektrometers unter den gewählten elektrischen (Hilfspotential $\pm$ 150 Volt) und mechanischen (Schneidenabstand und mechanische Fadenspannung) Verhältnissen.

Die Potentiometerabzweigung wurde immer so gewählt, daß die beiden Anschläge e_0 und e nicht zu sehr verschieden von einander waren, und nach der gleichen Richtung erfolgten, was durch die Anordnung der Fig. 2 erreicht wurde.

A. Abhängigkeit der „Kapazität" von der Größe des Ausschlags.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Empfindlichkeiten vom Ausschlag bestimmt: Tab. Ia und b zeigt die Resultate; es bedeutet V die Gesamtspannung am Potentiometer; das Abzweigungsverhältnis war konstant 1 : 20; e_0 und e sind die Ausschläge, die sich bei der Messung nach 1. und 3. (s. oben) ergaben. Man sieht zunächst, daß die Spannungsempfindlichkeit über den ganzen benutzten Skalenbereich nahezu konstant ist $\left| \frac{e_0}{V} 20 = 1{,}0 \frac{\text{Skt}}{\text{Volt}} \right.$ in Tab. Ia, $= 240 \frac{\text{Skt}}{\text{Volt}}$ in Tab. Ib$\left.\right|$. Ebenso ist die Ladungsempfindlichkeit $\frac{e}{V}$ nicht sehr verän-

Tabelle Ia u. b.

V	e_0	e	e_0/e	$C = \frac{e_0}{e} \cdot 10{,}2$
		a)		
1,00	7,1	10,9	0,651	6,7
2,00	14,7	22,0	0,668	6,8
3,00	22,0	33,1	0,666	6,8
4,00	29,3	43,4	0,681	7,0
5,00	37,4	53,8	0,695	7,1
6,00	44,3	63,0	0,703	7,2
7,00	50,8	71,3	0,712	7,3
		b)		
0,50	6,3	6,9	0,913	9,3
1,00	13,0	13,8	0,94	9,6
1,50	20,3	21,0	0,96	9,8
2,00	27,3	28,6	0,99	10,1
2,50	35,8	35,4	1,01	10,3
3,00	43,9	43,0	1,02	10,4
3,50	50,8	50,1	1,01	10,3

derlich. Das Verhältnis $\frac{e_0}{e}$ zeigt aber mit wachsendem Ausschlag eine systematische Änderung von im ganzen etwa 10 Proz; d. h., daß die „Kapazität" des Elektrometers $C = \frac{e_0}{e} \cdot \frac{v}{v_0} \cdot \varkappa$ (da für die ganze Tabelle $\frac{v}{v_0} = 20$ war und $\varkappa = 0{,}51$ unveränderlich ist), sich sowohl in Ia wie auch in Ib um etwa 10 Proz. geändert hat, und zwar in Ia von 6,7 cm auf 7,3 cm; in Ib von 9,3 cm auf 10,3 cm. Diese „Kapazitäts"änderung muß also durchaus berücksichtigt werden. Man sieht aber, daß diese Kapazitätsänderung verhältnismäßig klein ist gegen die, welche man durch Änderung des elektrischen und mechanischen Zustandes des Elektrometers erhält. Tab. Ia mit 6,7 cm bei kleinen Ausschlägen gegen Tab. Ib mit 9,3 cm bei ebenfalls kleinen Ausschlägen.

B. Abhängigkeit der „Kapazität" von Hilfspotential, Schneidenabstand und mechanischer Fadenspannung.

Wichtiger, weil viel größer, ist die Änderung der „Kapazität" durch Variation der die Elektrometerempfindlichkeit bestimmenden Faktoren. Das Resultat der Versuche ist in den Tabellen II, III, IV niedergelegt. Die Tabelle II entspricht einem stark angespannten Faden, III mittlerer Fadenspannung, IV einem locker gespannten Faden. Die Unterabteilungen a, b, c, entsprechen großem, mittlerem, und möglichst kleinem Schneidenabstand, wobei bei stark angespanntem Faden der Schneidenabstand sehr viel kleiner gemacht werden konnte, als bei lockerem Faden, ohne daß die Einstellung labil wurde. In jeder Versuchsreihe wurde dann noch das Schneidenpotential zwischen geeigneten Grenzwerten geändert. In der ersten Spalte stehen jedesmal die Schneidenpotentiale, in der zweiten unter $\varepsilon_0 = \frac{e_0}{v_0}$ die Spannungsempfindlichkeiten, in der dritten unter $\varepsilon = \frac{e}{v \cdot \varkappa}$ die Ladungsempfindlichkeiten, in der letzten das Verhältnis $\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$ oder die „Kapazität" des Elektrometers.

Man sieht aus den letzten Spalten der Tabellen, daß die „Kapazität" bei niedrigen Schneidenpotentialen und großem Schneidenabstand

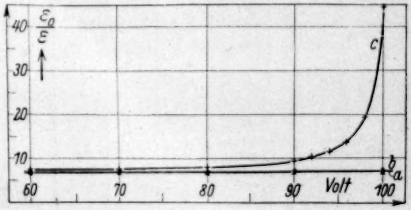

Fig. 3.

nahe konstant ist, etwa = 7 cm; daß sie aber bei großer Elektrometerempfindlichkeit außerordentlich stark wächst (bis etwa zum 6-fachen des Anfangswertes). In Fig. 3, die der Tab. II entspricht, sieht man, daß diese „Kapazitäts"änderung nur für den Fall c beträchtlich wird, bei größeren Schneidenabständen aber unmerklich bleibt. Fig. 4 zeigt aber, daß auch bei größeren Schneidenabständen starke „Kapazitäts"änderungen auftreten, wenn man durch hinreichende Erhöhung des Schneidenpotentials hohe Empfindlichkeiten herstellt. Die 3 Kurven der Fig. 4

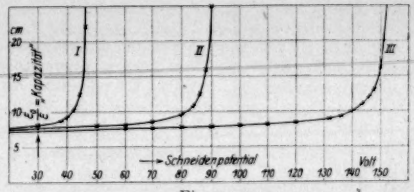

Fig. 4.

fallen nahezu zusammen, wenn man die „Kapazitäts"änderungen als Funktion der Voltempfindlichkeit aufträgt (Fig. 5). Es ist also, wie plausibel, im wesentlichen die Größe des Feldes zwischen den Schneiden, die die „Kapazität" bestimmt.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen:

1. Es wurde nachgewiesen, daß die „Kapazität" eines Fadenelektrometers um mehrere

Tabelle II.

	Schneidenpotential in Volt	ε_0	ε	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = C$
a) Größter Schneidenabstand	100	2,3	0,33	7,0
	90	2,08	0,30	6,9
	80	1,8	0,26	6,9
	70	1,5	0,22	6,8
	60	1,05	0,15	7,0
b) mittlerer Schneidenabstand	100	5,0	0,71	7,0
	94	4,6	0,65	7,0
	90	4,24	0,61	6,8
	80	3,5	0,51	6,8
	70	3,0	0,43	6,9
	60	2,4	0,35	6,9
	50	2,0	0,29	6,8
c) kleinster Schneidenabstand (in Tab. III größer als in II u. IV)	100	390	9,27	42,1
	98	132	6,95	19,0
	96	77,9	5,62	13,8
	94	54,7	4,68	11,6
	92	41,1	4,00	10,3
	90	33,8	3,47	9,7
	80	17,6	2,19	8,04
	70	10,1	1,32	7,6
	60	7,0	0,93	7,5
	50	4,8	0,65	7,4

Faden fest gespannt

Tabelle III.

Schneidenpotential in Volt	ε_0	ε	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = C$
150	10,1	1,43	7,06
140	8,6	1,22	7,0
130	7,3	1,06	6,9
120	6,4	0,93	6,9
110	5,2	0,75	6,8
100	4,5	0,67	6,9
90	4,0	0,55	(7,2)
80	3,4	0,50	6,8
70	2,9	0,42	6,9
150	40,3	4,44	9,0
146	33,0	3,88	8,5
142	27,7	3,33	8,3
138	24,0	3,0	8,0
134	20,5	2,63	7,8
130	18,4	2,4	7,7
120	14,0	1,88	7,4
110	10,9	1,52	7,2
100	8,7	1,22	7,1
150	316	12,12	26,0
148	162	9,79	16,5
146	111	8,29	13,4
144	85,7	7,18	11,9
142	69,0	6,34	10,8
140	57,1	5,93	9,6
130	30,8	3,61	8,5
120	20,5	2,61	7,8
110	14,7	2,00	7,4
100	11,3	1,55	7,3
90	8,4	1,17	7,2
80	6,6	0,94	7,0

Faden mäßig gespannt

Tabelle IV.

Schneidenpotential in Volt	ε_0	ε	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = C$
150	211,7	14,2	14,9
148	151,7	12,4	12,2
146	124,0	10,9	11,3
144	101	9,7	10,4
142	70	7,5	9,27
140	57	6,5	8,8
136	48	5,6	8,5
132	38	4,25	(8,9)
128	29	3,8	7,7
120	21,6	2,9	7,37
110	16,6	2,2	7,4
100	13,1	1,8	7,1
90	10,5	1,5	6,9
80	8,34	1,2	6,8
90	450	19,1	23,5
88	222,5	14,5	15,3
86	128	10,8	11,8
84	92,4	9,0	10,2
80	56,0	6,2	9,0
70	20,7	2,66	7,7
60	17,8	2,4	7,3
50	12,0	1,66	7,2
46	335	16,0	20,9
44	120	10,2	11,8
42	70,4	7,2	9,7
40	49,6	5,7	8,7
38	37,5	4,6	8,1
30	17,4	2,4	7,2

Faden locker gespannt

100 Proz. steigen kann, wenn die Empfindlichkeit durch Erhöhung des Schneidenpotentials oder durch Verkleinerung des Schneidenabstandes um das 20—30fache vergrößert wird. Meßtechnisch wichtig ist, wie man aus den Kurven

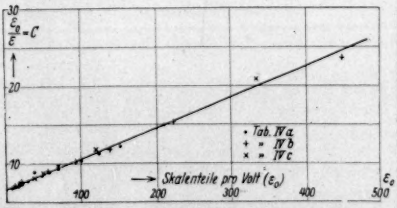

Fig. 5.

sieht, daß bei hoch empfindlichem Elektrometer schon ein Nachlassen der Hilfsspannung um wenige Volt den Wert der „Kapazität" halbieren kann.

2. Im allgemeinen hat es also keinen Sinn, bei der Messung kleiner Elektrizitätsmengen die Voltempfindlichkeit und eine „Kapazität" des Elektrometers anzugeben. Vielmehr muß man die „Ladungsempfindlichkeit" bei der benutzten Schaltung bestimmen.

3. Eine hierfür geeignete Vorrichtung wurde konstruiert und als gut brauchbar befunden.

Physikal. Institut Würzburg, Juni 1931.

(Eingegangen 30. November 1931.)

Zu den Bestimmungsmethoden der Konstanten und der Kapazität des Quadrantelektrometers.

Von G. Nadjakoff.

I. Einleitung.

§ 1. Die vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Kapazität des Quadrantelektrometers[1]) führen zur Bestimmung der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers. Die wirksame Kapazität enthält aber die wahre Kapazität c_0 des Elektrometers und hängt gleichzeitig von den elektrometrischen Konstanten β, R, r und dem Hilfspotential V ab, was sie einerseits in weiten Grenzen variieren läßt und andererseits die Ursache ist, daß die in der Literatur angegebenen Daten für deren Werte unsicher erscheinen[2]). Deshalb haben die Methoden zur Bestimmung der wahren Kapazität des Elektrometers, die eine ganz bestimmte elektrometrische Konstante darstellt, einen Vorteil. Die Kenntnis dieser Konstante neben den übrigen elektrometrischen Konstanten gestattet einerseits die Berechnung der wirksamen Kapazität des Elektrometers für beliebiges Hilfspotential und andererseits die Auffindung der günstigsten Bedingungen für Ladungsmessungen bei jeder Kapazität des isolierten Systems ohne jede Eichung des Elektrometers. Eine derartige Methode wurde zuletzt vom Verfasser dargeboten[3]). Schon Harms hat in einer grundlegenden elektrometrischen Arbeit[4]) eine Methode zur Bestimmung der Konstante β und der wahren Kapazität der Quadranten, einschließlich aber der nötigen Zuleitungen, vorgeschlagen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß, wenn man die Untersuchungen von Harms in Verbindung mit denen von Stewart[5]) berücksichtigt, man eine sehr einfache und präzise Methode zur Bestimmung der elektrometrischen Konstanten, einschließlich der wahren Kapazität des Elektrometers ohne Zuleitungen, kombinieren kann.

II. Theoretischer Teil.

§ 2. Quadrantenschaltung: Die Formel des Quadrantelektrometers läßt sich unter der Bedingung

$v_1 = v,\ v_2 = o,\ v_3 = V$ (das Hilfspotential); $v \ll V$ (1)

folgendermaßen kürzen:

$$Da = \beta v V, \tag{2}$$

worin die gesamte Direktionskraft

$$D = R + r V^2. \tag{3}$$

Aus den Spannungs- und Ladungsempfindlichkeiten bzw.:

$$\varepsilon = \frac{a}{v} = \frac{\beta V}{R + r V^2} \tag{4}$$

und

$$\varepsilon' = \frac{\beta V}{D\,(c + \beta \varepsilon V)} \tag{5}$$

erhält man unmittelbar die Harmssche Gleichung für das Quadrantelektrometer[1]):

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = c + \beta \varepsilon V, \tag{6}$$

deren rechte Seite die wirksame Kapazität des isolierten Systems, d. h. die Summe der wahren Kapazität desselben und der scheinbaren Zunahme der Kapazität

$$a = \beta \varepsilon V = \frac{\beta^2 V^2}{R + r V^2} \tag{7}$$

darstellt.

Andererseits führen die von Stewart gegebenen zwei Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses der wahren Kapazität des isolierten Systems zu der scheinbaren Zunahme der Kapazität:

A. Aus einer gegebenen Elektrizitätsmenge ergebe sich der Nadelausschlag α und ein Potential v des Systems; erdet man dasselbe momentan, so erhält man einen neuen Ausschlag α', der dem Potential v' entspricht. Dabei erhält man aus der elektrostatischen Gleichung für die Ladung des i-ten Leiters

$$e_i = \sum_{k=1}^{n} c_{ik} v_k, \tag{8}$$

1) A. Güntherschulze, Elektrometrie. Bd. XVI. S. 421. 1927. Handb. der Physik, herausg. von H. Geiger u. K. Scheel.

2) Z. B. genügt es die Angaben für γ in drei einanderfolgenden Auflagen von Kohlrausch zu erwähnen:

12. Aufl. S. 633. 1914: Die Kap. gebräuchlicher Qu.El. mit den nötigen Zuleitungen beträgt bei Quadrantschaltung etwa 60 bis 100 cm.

13. Aufl. S. 611. 1921: ..... 40 bis 100 cm.

14. und auch 15. Aufl. S. 598. 1927: ..... 30 bis 60 cm.

Die gegebenen Intervalle schließen sich offenbar aus. Außerdem gibt P. Cermak (Handb. d. Elektr. u. des Magnet. Bd. 1. S. 142. 1918, herausg. von L. Graetz) für die Kapazität des Quadrantelektrometers nach Dolezalek den Wert 50 cm und G. Berndt (Elektrometer, Leipzig 1921) — 80 cm an.

3) G. Nadjakoff, C. R. **193**, 356, 1931.

4) F. Harms, Ann. d. Phys. **10**, 816, 1903.

5) O. M. Stewatr, Physic. Rev. **21**. 229, 1905.

1) F. Harms, l. c. Siehe auch Moulin, Le Radium **4**, 145 u. 188, 1907; R. Darbord, Ann. de physique **13**, 471, 1930; G. Nadjakoff, Jahrb. d. Univ. Sofia, Physikal.-mathem. Fak. **27** (1), 235, 1930/31. Diese Gleichung (6) gestattet eine experimentelle Bestimmung der Kapazitätskonstante β und der wahren Kapazität c des isolierten Systems durch Messung der ε und ε' wenigstens für zwei Werte des Hilfspotentials V (Harmssche Methode).

indem man (1), (4) und (7) nebst den entsprechenden Induktions- und Kapazitätskoeffizienten für das gegebene Quadrantenpaar

$$c_{11} = c - \beta a, \quad c_{12} = \text{const.}, \quad c_{13} = -(k - \beta a) \qquad (9)$$

berücksichtigt, die folgende Relation:

$$\frac{c}{a} = p - 1, \qquad (10)$$

worin p das Verhältnis $\frac{a}{a'}$ bedeutet.

In (5) und (10) wurde statt $c_{11} = c - \beta a$ und $c'_{11} = c - \beta a'$ deren angenäherter Wert c genommen, da der Koeffizient β von der Ordnung 10^{-3} cm/Skt ist und die Größe βa einen geringen Wert besitzt.

Aus den Gleichungen (6) und (10) in Verbindung mit (4) und (7) erhält man für die Größen a, c, β .... die folgende Formelgruppe:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{\varepsilon}{p\varepsilon'}\,\text{cm}, \\ c &= (p-1)\,a\,\text{cm}, \\ C_w &= c + a = pa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\,\text{cm}, \\ \beta &= \frac{1}{p\varepsilon' V}\,\text{cm/Skt}, \\ D &= \frac{\beta V}{\varepsilon} = \frac{1}{p\varepsilon\varepsilon'}\,\text{Volt}^2 \cdot \text{cm/Skt}^2, \end{aligned}\right| \qquad (I)$$

worin c die wahre und C_w die wirksame Kapazität des isolierten Systems, β die Kapazitätskonstante des Elektrometers bedeuten.

B. Bei dauernder und bei momentaner Verbindung des isolierten Systems mit dem Potential v ergeben sich ebenso zwei Ausschläge a und $a'' < a$, von denen der zweite dem Potential v'' des Systems entspricht. Aus (8) erhält man bei Berücksichtigung derselben Bedingungen wie bei der vorigen Methode im gegebenen Falle dieselbe Gleichung (10), wobei jetzt p das Verhältnis $\frac{a}{a - a''}$ bedeutet.

In diesem Falle läßt sich (10) folgendermaßen schreiben

$$\frac{a}{c} = \frac{v - v''}{v''}, \qquad (10')$$

indem man statt a und a'' entsprechend v und v'' einsetzt. Diese Beziehung wurde von Röntgen[1]) unmittelbar als Methode zur Bestimmung von a verwendet. Da aber c die unbekannte Kapazität des Elektrometers mitenthält, so liefert diese Methode, wie Röntgen behauptet, nur einen angenährten Wert für a. Berücksichtigt man auch die Harmssche Gleichung, so erhält man nach der zweiten Methode von Stewart eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der a, wie auch der übrigen elektrometrischen Größen.

C. Trennt man das Elektrometer von den übrigen Leiter des isolierten Systems ab und wendet man wiederum die erste und zweite Methode von Stewart mit Hilfe eines elektromagnetischen Kontakts nur auf dem betreffenden Quadrantenpaar an, so ergeben sich die Ausschläge bzw. a_0, a'_0 und a_0, a''_0, wie auch das entsprechende Verhältnis $p_0 = \frac{a_0}{a'_0} = \frac{a_0}{a_0 - a''_0}$. Die Größen a, ε und β als unabhängig von dem Wert der Kapazität des isolierten Systems bleiben ungeändert. Aus (I) und dem Verhältnis p_0 erhält man für die übrigen elektrometrischen Größen die Formelgruppe:

$$\left.\begin{aligned} c_0 &= (p_0 - 1)\,a\,\text{cm}, \\ \gamma &= c_0 + a = p_0 a\,\text{cm}, \\ \varepsilon'_0 &= \frac{\varepsilon}{p_0 a} = \frac{\varepsilon}{\gamma}\,\text{Skt/Volt.cm}, \end{aligned}\right| \qquad (II)$$

worin c_0 die wahre, γ die wirksame Kapazität des Elektrometers bei Quadrantenschaltung (ohne Zuleitungen) und ε'_0 die entsprechende Ladungsempfindlichkeit bedeuten.

§ 3. Nadelschaltung. Die gekürzte Formel (2) bei Quadrantenschaltung, sowie die Formeln für die Empfindlichkeiten (4) und (5) bleiben auch hier in Kraft, da die Potentiale der Leiter in der folgenden Form

$$v_3 = v, \quad v_1 = -v_2 = \frac{V}{2}, \quad v_1 - v_2 = V \qquad (11)$$

(das Hilfspotential)

geschrieben werden können. Es folgt, daß die Gleichung (6) auch bei Nadelschaltung gültig ist.

Aus der Gleichung (8) bei Berücksichtigung der Kapazitäts- und Induktionskoeffizienten im Falle

$$c_{31} = -(k - \beta a), \quad c_{32} = -(k + \beta a), \quad c_{33} = c \qquad (12)$$

ergibt sich nach Anwendung beider Methoden von Stewart dieselbe Gleichung (10).

Die Gleichungen (6) und (10) bei Nadelschaltung enthalten den genauen Wert der wahren Kapazität des isolierten Systems c' und die entsprechende gesamte Direktionskraft

$$D = R + r' V^2. \qquad (3')$$

Es wird das Elektrometer von den übrigen Leitern des isolierten Systems abgetrennt und wiederum die beiden Methoden von Stewart nur auf dasselbe angewandt.

Daraus folgt, daß, wie bei Quadrantenschaltung, so auch bei Nadelschaltung, wenn man von experi-

1) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **41**, 468, 1913.

mentell leicht bestimmbaren Größen

ε Skt/Volt, ε' Skt/Volt. cm, $\not p = \frac{a}{a'}$ $\left(\text{oder} = \frac{a}{a-a''}\right)$

und $\not p_0 = \frac{a_0}{a_0'}$ $\left(\text{oder} = \frac{a_0}{a_0 - a_0''}\right)$

bei bekanntem Hilfspotential V ausgeht, sich alle elektrometrischen Größen vermöge der Formelgruppen (I) und (II) berechnen lassen. Diese Formeln, angenähert aber hinreichend genau bei Quadrantenschaltung, sind bei Nadelschaltung streng gültig. Die elektrometrischen Konstanten R und r bzw. r' gehen nach (3) bzw. (3′) in D ein, so daß für deren Bestimmung die Kenntnis der D wenigstens für noch einen Wert des Hilfspotentials V notwendig ist.

III. Experimenteller Teil.

§ 4. Die obige Methode läßt sich experimentell auf die Quadrantelektrometer von Debierne und von Dolezalek anwenden. Die momentane und die dauernde Erdung oder Verbindung mit gegebenem Potential des isolierten Ssytems geschieht durch einen elektromagnetischen Kontakt welcher auf der, die übrigen Leiter mit dem Elektrometer verknüpfenden elektrometrischen Schraube wirkt. Ein spezieller Kommutator für momentane Wirkung des Kontaks ist nicht nötig, da die Schwingungsperiode der Nadel hinreichend groß ist. Um elektrischen Störungen bei Isolierung des Systems zu entgehen, werden die Stellen des Kontaks mit gleichem Metall belegt, nach Möglichkeit mit Platin, und rein gehalten. Durch mehrfache Isolierungen bei unabgelenkter Nadel wird die Beseitigung dieser Störungen kontrolliert, was von großer Bedeutung für die Genauigkeit der Methode ist. Zur Bestimmung des Verhältnisses $\not p$ erweist sich die Durchführung der Messungen nach der ersten Methode von Stewart vorteilhaft, da nach einem anfänglichen Ausschlag durch mehrmalige momentane Erdungen, besonders für kleinere Werte des $\not p$ eine ganze Reihe von Messungen ausgeführt werden kann. Bei unvollkommener Isolierung des Elektrometers muß man auch den Verlust berücksichtigen.

§ 5. In der Tab. I sind die Ergebnisse einiger Reihen von Messungen mit dem Quadrantelektrometer von Debierne bei Quadrantenschaltung für verschiedene Hilfspotentiale zusammengestellt. Die Werte ε, ε', $\not p$ und $\not p_0$ sind aus Messungen in zwei Richtungen der Skala gemittelt; ε' und $\not p$ wurden für zwei Werte der Kapazität des isolierten Systems c_1 und c_2 gemessen, bzw. es treten bei der Berechnung der β und c_0 zwei Werte für je ein Hilfspotential auf.

An der Fig. 1 wurde graphisch der Verlauf der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers, bzw. der scheinbaren Zunahme der Kapazität bei Quadrantenschaltung dargestellt. Die Kurve 2 entspricht einem feineren Aufhängedraht.

Bei Nadelschaltung wurde der Bequemlichkeit halber die Röhre des Elektrometers von 50 cm zu 10 cm verkürzt und die Isolierung des Nadelsystems gebessert. In der Tab. II sind die Ergebnisse für zwei Aufhängedrähte angegeben.

Aus den Tabellen I und II folgen für die charakteristischen Konstanten des Quadrantelektrometers von Debierne, die von Hilfspotential und Aufhängedraht nicht abhängen, die folgenden Werte:

$$\underline{\beta = 2{,}01 \cdot 10^{-3}\ \text{cm/Skt}}$$

(reduziert für Skalenabstand 1 m, Skt = mm)

oder

$$\underline{\beta = 4{,}02\ \text{cm/abs. WE}}$$

bei gleicher Entfernung der Nadel von den Schachtelflächen.

Tabelle I.

$V = v_3$ in Volt	ε in Skt/V.	ε' in Skt/V. cm	$\not p = \frac{a}{a'}$	$\not p_0 = \frac{a_0}{a_0'}$	β cm/Skt	a cm	c cm	c_0 cm	$\gamma = c_0 + a$ cm [1]	$D = R + rV^2$ [1]
40,5	289	2,30	5,62	3,10	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$	22,4	103,2	46,9	69,6	$2{,}663 \cdot 10^{-4}$
		1,44	8,80		$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	22,8	178,0	47,9		
60,8	441	2,86	3,03	1,906	1,90	50,9	103,3	46,2	98,3	$2{,}620 \cdot 10^{-4}$
		1,92	4,45		1,93	51,6	178,0	46,8		
81,0	610	3,09	2,105	1,502	1,90	93,6	103,4	47,0	140,7	$2{,}524 \cdot 10^{-4}$
		2,24	2,90		1,90	93,8	178,4	47,1		
121,5	1015	3,03	1,445	1,203	1,88	232,0	103,0	47,1	279,0	$2{,}274 \cdot 10^{-4}$
		2,47	1,772		1,88	232,0	179,0	47,1		
162,0	1600	2,73	1,208	1,097	1,87	485	101,0	47,0	532,5	$1{,}923 \cdot 10^{-4}$
		2,41	1,365		1,88	486	177,5	47,1		
Skalenabstand 1,06 m. Skt = mm. Mittel:					$\underline{1{,}90 \cdot 10^{-3}}$		102,8 178,2	$\underline{47{,}0}$		$R = 2{,}72 \cdot 10^{-4}$ $r = \underline{-3{,}04 \cdot 10^{-9}}$

1) Berechnet mit den mittleren Werte von β und c_0.

Tabelle II.

Aufh.-Draht	$V=v_1-v_2$	ε	ε'	p	p_0	β	a	c	c_0	γ	$D=R+r'V^2$	
R_1	40,2	803	6,18	2,12	1,200	$1{,}90\cdot10^{-3}$	61,3	68,7	12,3	73,6	$0{,}95\cdot10^{-4}$	$R_1=1{,}13\cdot10^{-4}$
	55,6	1300	—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}777\cdot10^{-4}$	$r'=-11{,}6\cdot10^{-9}$
R_2	40,3	452,8	4,36	3,00	1,343	$1{,}90\cdot10^{-3}$	34,6	69,2	11,9	46,5	$1{,}69\cdot10^{-4}$	$R_2=1{,}85\cdot10^{-4}$
	81,3	1300	—	—	—	—	—	—	—	—	$1{,}187\cdot10^{-4}$	$r'=-10{,}1\cdot10^{-9}$

Skalenabstand 1,06 m. Mittel: $\beta = 1{,}90\cdot10^{-3}$ cm/Skt; $c_0 = 12{,}1$ cm; $r' = -10{,}9\cdot10^{-9}$ cm/Skt².

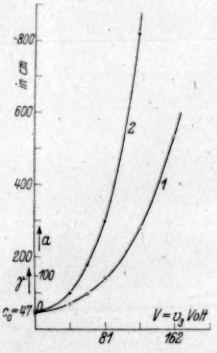

Fig. 1. Verlauf der wirksamen Kapazität γ des Quadrantelektrometers nach Debierne ($r<0$), bzw. der scheinbaren Zunahme a der Kapazität für zwei Aufhängedrähte:

○ $R_1 = 2{,}72\cdot10^{-4}\,\frac{\text{Volt}^2\cdot\text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}0136$ Dyn·cm,

● $R_2 = 1{,}15\cdot10^{-4}\,\frac{\text{Volt}^2\cdot\text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}00574$ Dyn·cm,

$r = -3{,}04\cdot10^{-9}$ cm/Skt² (Skalenabstand 1,06 m).

Für die wahre Kapazität des Elektrometers (ohne Zuleitungen) c_0:

1. Bei Quadrantenschaltung[1]): 47,0 cm bzw. 31,7 cm.
2. Bei Nadelschaltung: 12,1 cm.

Der Koeffizient der elektrischen Direktionskräfte ist (Skalenabstand 1,06 m):

$$r = -3{,}04\cdot10^{-9}\ \text{cm/Skt}^2,$$

bzw.

$$r' = -10{,}9\cdot10^{-9}\ \text{cm/Skt}^2.$$

§ 6. Nach derselben Methode wurden für die charakteristischen Konstanten des Quadrant-elektrometers von Dolezalek[1]) — Max Kohlscher Konstruktion — bei Quadrantenschaltung die folgenden Werte erhalten:

$$\beta = 7{,}6\cdot10^{-4}\ \text{cm/Skt},$$

$$c_0 = 14\ \text{cm},$$

$$r = +1{,}96\cdot10^{-8}\ \text{cm/Skt}^2,$$

bei Skalenabstand 1 m.

An der Fig. 2 ist graphisch der Verlauf der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers (ohne Zuleitungen), bzw. der scheinbaren Zunahme a der Kapazität, bei Quadrantenschaltung für zwei Aufhängedrähte, dargestellt.

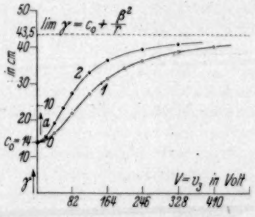

Fig. 2. Verlauf der wirksamen Kapazität γ des Quadrantelektrometers nach Dolezalek (Max Kohlscher Konstruktion) ($r>0$), bzw. der scheinbaren Zunahme a der Kapazität für zwei Aufhängedrähte:

○ $R_1 = 3{,}6\cdot10^{-4}\,\frac{\text{Volt}^2\cdot\text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}0160$ Dyn·cm,

● $R_2 = 1{,}3\cdot10^{-4}\,\frac{\text{Volt}^2\cdot\text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}0058$ Dyn·cm,

$r = +1{,}96\cdot10^{-8}$ cm/Skt² (Skalenabstand 1 m).

Bei Nadelschaltung mit unserem Quadrantelektrometer nach Dolezalek liefert diese Methode keine befriedigenden Ergebnisse, wahrscheinlich weil die Nadel aus Papier ist und keine hinreichend gute Leitfähigkeit zwischen allen Teilen der Nadel besteht so daß diese nicht imstande ist das angelegte Potential momentan aufzunehmen.

§ 7. Die Untersuchungen zeigen, daß bei geringen Änderungen in der Neigung des Elektro-

1) Die Kapazität des regulierenden Quadrantenpaares 47,0 cm wurde für eine mittlere Lage der Stöpsel E erhalten (siehe: Otto Scheuer und Jean Saphores, Physik. Zeitschr. **14**, 595, 1913). Sie variiert innerhalb des Intervalls 44,7 und 51 cm. Für das andere Quadrantenpaar erhält man infolge der asymmetrischen Konstruktion des Elektrometers einen anderen Wert (31,7 cm).

1) Leider verfügt das hiesige Institut nicht über das präzis konstruierte Quadrantelektrometer nach Dolezalek von G. Bartels, weshalb ich dessen Konstanten nicht angeben konnte.

meters, seitlichen Verschiebungen und Deformationen der Nadel die Konstanten β und c_0 konstant sind, r aber variiert, was beträchtliche Änderungen der ε und folglich der a und γ, besonders bei größeren Hilfspotentialen verursachen kann. Daher können wir als ganz bestimmte Konstanten für ein Elektrometer die Kapazitätskonstante β und die wahre Kapazität c_0 ansehen; die übrigen elektrometrischen Größen sind bei Kenntnis dieser zwei Konstanten und für jede Einrichtung des Elektrometers leicht bestimmbar. Dies erfordert die Berechnung der a und γ nach den folgenden Formeln:

$$a = \beta \frac{\varepsilon}{n} V \text{ cm} \qquad (7')$$

und

$$\gamma = c_0 + a = c_0 + \beta \frac{\varepsilon}{n} V \text{ cm}, \qquad (13)$$

in denen für c_0 und β cm/Skt (bei Skalenabstand 1 m) die gefundenen numerischen Werte für die entsprechenden Elektrometer und Schaltung eingesetzt wurden, wobei die Spannungsempfindlichkeit ε Skt/Volt bei n Meter Skalenabstand, V Volt Hilfspotential und irgendwelchem Aufhängedraht gemessen wird.

Aus der Fig. 1 ersieht man, daß a und γ wachsende Funktionen darstellen, die gegen ∞ für endlichen Wert des Hilfspotentials konvergieren. Die Formeln (7) und (13) zeigen, daß a und γ unendlich groß für

$$V = V'' = \sqrt{\frac{R}{r}}$$

werden, da beim Elektrometer von Debierne $r < o$ ist. Für den gleichen Wert des Hilfspotentials strebt auch die Spannungsempfindlichkeit (4) nach ∞. Die angegebene Grenze hängt vom Aufhängedraht ab.

Aus der Fig. 2, sowie aus der Formel (7) bei $r > o$, ersieht man, daß die scheinbare Zunahme der Kapazität in Abhängigkeit vom Hilfspotential eine wachsende Funktion innerhalb den Grenzen

a cm und $\lim_{V=\infty} a = \frac{\beta^2}{r}$ cm $\left(\text{im Falle } \frac{\beta^2}{r} = 29{,}5 \text{ cm}\right)$

darstellt. Entsprechend variiert γ innerhalb den Grenzen

c_0 und $c_0 + \frac{\beta^2}{r}$ cm (im Falle 14 bis 43,5 cm)

unabhängig vom Aufhängedraht.

Es folgt ferner, daß bei Quadrantelektrometern mit fehlenden elektrischen Direktionskräften ($r = o$) der Verlaauf der a und γ parabolisch wird.

§ 8. Aus der Formel (5) ersieht man, daß die Ladungsempfindlichkeit ε' Maximum für den folgenden Wert des V

$$V''' = \sqrt{\frac{cR}{\beta^2 + cr}}$$

wird. Es ist mit Hilfe der experimentell gefundenen Werte der Konstanten β, R und r möglich, für irgendwelche Kapazität c des isolierten Systems, V''' sowie den maximalen Wert der ε' zu berechnen. Die errechneten Werte stimmen in allen Fällen mit den experimentell gefundenen vollständig überein.

Zusammenfassung.

Bei Berücksichtigung der elektrometrischen Untersuchungen von Harms und Stewart wurde eine Methode zur Bestimmung der elektrometrischen Konstanten β, R und r, sowie der wahren Kapazität c_0 des Quadrantelektrometers (ohne Zuleitungen) bei Quadrant- und Nadelschaltungen kombiniert. Es sind die Messungsergebnisse mit den Elektrometern von Debierne (Beaudouinsche Konstruktion) und von Dolezalek (Max Kohlsche Konstruktion) angegeben worden.

Ferner wurde gezeigt, daß bei Elektrometern mit negativen elektrischen Direktionskräften ($r < o$, Debierne) die scheinbare Zunahme a der Kapazität, bzw. die wirksame Kapazität γ des Elektrometers unendlich groß für endlichen Wert des Hilfspotentials $\left(V'' = \sqrt{\frac{R}{r}}, \text{ Fig. 1}\right)$ werden. Bei Elektrometern mit positiven elektrischen Direktionskräften ($r > o$, Dolezalek) variieren a bzw. γ in Abhängigkeit vom Hilfspotential, innerhalb des Intervalls o bis $\frac{\beta^2}{r}$ cm, bzw. c_0 bis $c_0 + \frac{\beta^2}{r}$ cm, unabhängig vom Aufhängedraht (Fig. 2). Bei Quadrantelektrometern mit fehlenden elektrischen Direktionskräften ($r = o$) wird der Verlauf der a und γ in Abhängigkeit vom Hilfspotential parabolisch.

Da für jedes Elektrometer β und c_0 vollkommen definierte Konstanten darstellen, R und r aber in Abhängigkeit vom Aufhängedraht, bzw. von der Einrichtung des Elektrometers und der Deformation seiner Leiter (die Nadel und die Elektrometerschachtel) variieren, so wurde eine Formel (13) eingeführt, vermöge welcher man die wirksame Kapazität γ des Elektrometers für jedes Hilfspotential und Aufhängedraht berechnen kann, wenn die Spannungsempfindlichkeit ε gemessen wird, freilich bei Berücksichtigung der Werte der β und c_0 für das entsprechende Elektrometer und Schaltung.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. Dezember 1931.)

Das quantitative Grenzgesetz der inneren Reibung beliebiger einfacher starker Elektrolyte.

Von H. Falkenhagen und E. L. Vernon.

Kürzlich konnten die Differentialgleichungen des Problems der inneren Reibung starker einfacher Elektrolyte für verdünnte Lösungen allgemein integriert werden. Es wurde dann zunächst die Viskosität beliebiger binärer Elektrolyte berechnet[1]). In dieser Notiz ist das Ergebnis der Berechnung der Viskosität für den allgemeinen Fall beliebiger einfacher Elektrolyte angegeben[1]).

Nennen wir die innere Reibung des Elektrolyten bei der Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung) η_γ und die innere Reibung des reinen Lösungsmittels η_0, so gilt in der Grenze sehr verdünnter Lösungen das Wurzelgesetz der inneren Reibung

$$\eta_\gamma = \eta_0 (1 + A\sqrt{\gamma}).$$

Dabei gilt für den allgemeinen Fall

$$A = 1{,}45 \frac{\sqrt{\nu_1 z_1}}{\sqrt{z_1 + z_2}\,\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \left[\frac{1}{4} \frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{l_1 l_2} - \frac{(z_2 l_1 - z_1 l_2)^2}{l_1 l_2 \left(\sqrt{l_1 + l_2} + \sqrt{l_1 z_2 + l_2 z_1} \sqrt{\frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}} \right)^2} \right].$$

Hierin bedeuten l_1 bzw. l_2 die Ionenäquivalentleitfähigkeiten des Ions der Sorte 1 und 2, deren Summe bekanntlich der Äquivalentleitfähigkeit[2]) bei unendlicher Verdünnung gleich ist. Ferner sind z_1 bzw. z_2 die Wertigkeiten der Ionen, und es bedeuten D_0 bzw. T die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bzw. die absolute Temperatur. Die z_1 sind dabei positive ganze Zahlen. ν_1 ist die Zahl der Ionen von der Sorte 1 in einer Molekel. In der folgenden Tabelle sind die A-Koeffizienten für verschiedene Elektrolyte und verschiedene Temperaturen für Wasser als Lösungsmittel berechnet.

Tabelle.

Die A-Koeffizienten für verschiedene Elektrolyte.

Elektrolyt	0°	18°	25°	100°
HCl	0,0018	0,0020	0,0021	0,0033
HNO_3	0,0018	0,0021	0,0022	0,0034
$CsNO_3$	0,0044	0,0048	0,0050	0,0065
KCl	0,0045	0,0049	0,0051	0,0062
LiCl	0,0064	0,0067	0,0067	0,0080
$LiNO_3$	0,0065	0,0069	0,0069	0,0084
$N(C_2H_5)_4Cl$	0,0069	0,0071	0,0074	0,0084
$BaCl_2$	0,0138	0,0145	0,0147	0,0149

Trotz der Kleinheit des Effektes dürfte es möglich sein, die A-Koeffizienten sehr genau experimentell zu ermitteln. Jones und Dole[3]) hatten zuerst vor längerer Zeit auf experimentellem Wege für einige Elektrolyte die Beziehung

$$\eta_\gamma = \eta_0 (1 + A\sqrt{\gamma} + B \cdot \gamma)$$

entdeckt. Diese Experimente waren später die Anregung zur Theorie. Zunächst wurde die Theorie für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit entwickelt[3]). Diese Theorie wurde dann auf den allgemeinen Fall erweitert[3]). Joy und Wolfenden[4]) haben dann diese Theorie an *KCl* und HNO_3 experimentell bestätigt.

Es dürfte in diesem Zusammenhang von Interesse sein zu bemerken, daß es kürzlich Jones und Talley[5]) gelungen ist, unter Anwendung der photoelektrischen Zelle eine weit genauere Messmethode zur Bestimmung der Viskosität von Lösungen entwickelt zu haben. Diese dürfte es ermöglichen, unser theoretisches quantitatives Grenzgesetz einer Prüfung zu unterziehen und den Einfluß der Konzentration, der Ionenbeweglichkeiten, der Wertigkeiten, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten eingehend zu untersuchen.

Zusatz während der Korrektur: Inzwischen haben W. E. Joy und J. H. Wolfenden in einer größeren Arbeit (Proc. Roy. Soc. A, **134**, 413, 1931) die Theorie auch an $RbNO_3$ und $KClO_3$ bestätigen können. Herr Dr. Wolfenden teilte mir mit, daß auch er an einer Verfeinerung der Meßmethode arbeitet.

1) H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **32**, 745, 1931.

2) In praktischen Einheiten gemessen.

3) Gr. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1928.

1) Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

2) H. Falkenhagen u. M. Dole, Zeitschr. f. physik. Chem. B. **6**, 159. 1929. Physik. Zeitschr. **30**, 611, 1929.

3) H. Falkenhagen Physik. Zeitschr. **32**, 745, 1931.

4) W. E. Joy u. J. H. Wolfenden, Nature **128**, 994, 1930. Das Ergebnis für HNO_3 verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Wolfenden.

5) Gr. Jones u. S. K. Talley, Application of the photoelectric cell for a more precise measurement of the viscosity of solutions. Vorgetragen in der „Meeting of the American Chemical Society" in Buffalo U.S.A. am 1. September 1931.

Köln, Institut für theoretische Physik.
Madison, University of Wisconsin U.S.A.

(Eingegangen 30. Dezember 1931.)

BESPRECHUNGEN.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. X. Bd. Hrsg. von der Schriftleitung der Naturwissenschaften. 452 S., mit 118 Abb. Berlin 1931. J. Springer. Geh. RM 36.—, geb. RM 37.60.

Es ist eine Art Jubiläumsband — und das Inhaltsverzeichnis der ersten zehn Bände weist am Schluß auch bescheiden darauf hin — den der verdiente Herausgeber der „Ergebnisse" mit bewährtem Geschick in der Auswahl der Mitarbeiter herausgebracht hat. Allen neun der Beiträge, die sich mit den verschiedensten Spezialgebieten beschäftigen, in gleicher Weise und in durchaus sachverständiger Besprechung gerecht zu werden, wird man wohl von einem Referenten nicht verlangen können; so mag es genügen, nur kurz auf die augenscheinlichen Vorzüge der einzelnen Teile hinzuweisen.

In dem ersten Bericht gibt ten Bruggencate eine auch für den Physiker durchaus verständliche und fesselnde, recht eingehende Übersicht über die derzeitige Kenntnis der veränderlichen Sterne. Sie erschöpft sich nicht in einer Aufzählung aller der vielen empirischen Einzelheiten, sondern vermittelt auch ein lebendiges und anregendes Bild von den übergeordneten theoretischen Gesichtspunkten und von den ins einzelne gehenden und zum großen Teil rein physikalische Probleme betreffenden theoretischen Spekulationen. Auch der zweite Beitrag von Pease beschäftigt sich mit einem astronomisch und physikalisch gleich interessanten Thema, nämlich mit den interferometrischen Methoden in der Astronomie. Hier dürften für den Fernerstehenden die schönen Originalphotographien der Riesen-interferometer von besonderem Reiz sein. Der dritte Bericht von Lanczos über die neue Feldtheorie Einsteins wird für alle nicht hochtheoretisch eingestellten Leser sicher eine angenehme Überraschung sein. Praktisch ohne irgendeine Formel anzuschreiben, versteht es der Verfasser, in seinen die historische, philosophische und physikalische Seite des Themas klar und maßvoll diskutierenden Ausführungen ein besonderes einprägsames und doch nicht oberflächliches Bild zu zeichnen. Mit dem folgenden vierten Aufsatz von v. Laue über die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen beginnen dann die rein physikalischen und nun ziemlich speziellen Problemen gewidmeten Beiträge. W. v. Laues, durchaus als Originalarbeit und nicht als ein zusammenfassender Bericht zu bewertender Beitrag, hat zum Ziel, der Theorie von Ewald eine leichter verständliche Form zu geben. Stuart gibt dann im fünften Beitrag einen zusammenfassenden Bericht über Kerreffekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau und zwar sowohl unter Berücksichtigung der theoretischen wie der experimentellen Literatur, jedoch unter Bevorzugung eines sozusagen halbempirischen Weges. Endziel ist es, an Hand zweier spezieller Methoden dem physikalischen Verständnis der chemischen Bindung näher zu kommen. Anschließend sei schon hier der letzte Aufsatz des Bandes erwähnt, in dem Born eine, soweit dies überhaupt möglich ist, elementare Darstellung der Quantenmechanik der chemischen Bindung gegeben hat. Die Meisterschaft des Verfassers, diese schwierigen und spröden Dinge zu behandeln, zeigt sich schon in der ganz vorzüglichen Einleitung. Zurückkehrend zur eigentlichen Reihenfolge findet man als sechster Beitrag einen Bericht von Herzberg über die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen und anschließend einen ebenfalls ein optisches Spezialthema behandelnden Bericht von Hanle u. Larche über die Lichtausbeute bei Stoßanregung. Herzberg behandelt die theoretische und experimentelle Seite des Themas sehr eingehend; der vielleicht etwas zu speziell gewählte Titel erschöpft den reichhaltigen Inhalt dieses Berichtes aber keineswegs, in dem es sich allgemeiner um die diffusen Bandenspektren und die damit zusammenhängenden chemischen Prozesse handelt. Hanle und Larche haben ihre Darstellung im wesentlichen beschränkt auf die Besprechung der experimentellen Literatur. Die Leuchtanregung durch Elektronenstoß nimmt naturgemäß den Hauptteil des Berichtes ein, doch ist anschließend auch noch das wenige, was man z. Z. über Leuchterregung durch Ionen- und Atomstoß und durch Stöße zweiter Art weiß, mit aufgenommen worden. Da Hanle und seine Mitarbeiter selbst wesentlichen Anteil an der Erforschung der Anregungsfunktion haben, dürfte dieser Bericht, der sich durch Vollständigkeit, Kritik und Objektivität auszeichnet, eine Lücke in der Berichtliteratur bestend ausfüllen. Erwähnt sei zum Schluß noch der Artikel von Dehlinger über die Röntgenforschung in der Metallkunde. Auch hier hat man durchaus den Eindruck einer erschöpfenden und wertvollen Arbeit, die im einzelnen zu würdigen, dem Referenten aber leider zu fern liegt. R. Seeliger.

Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. Gr. 8, 113 S., m. 63 Figuren. Dresden und Leipzig 1930. Th. Steinkopff. Geh. RM 5.—.

Verfasser macht den Versuch, Isolierstoffe, Entladung und Elektroden, Gleichrichter, Photozellen und heterogene Katalyse vom Standpunkt der Kolloidforschung zu behandeln. Die Voraussetzung dafür bilden neue grundlegende Überlegungen über den Aufbau der dispersen Systeme. Ostwald hat diesen Begriff der dispersen Systeme selbst geschaffen, worunter man bislang (ohne eigentlich näher nachzudenken) total disperse korpuskulare Systeme verstand. Jetzt erweitert er den Begriff auf „fibrillare" und „laminare" disperse Systeme, die er als „partiell disperse" Systeme zusammenfaßt. Diese drei neuen Gruppen disperser Systeme geben die Unterlage für seine neuartigen Betrachtungen auf den obengenannten Gebieten, denen eine Darstellung der Dispersitätsfunktionen und ausgezeichneten kolloiden Dimensionen vorausgeht. Bei der Betrachtung der Isolierstoffe liefert die neue verallgemeinerte Auffassung der dispersen Systeme eine neuartige Systematik der Isolierstoffe. Weiter werden Abhängigkeiten der Isolierstoffeigenschaften vom Dispersitätsgrad gezeigt, z. B. DK, Durchschlagsspannung, Durchbruchsfeldstärke und Abhängigkeit der Schichtdicken. Ostwald beweist, daß gerade bei den kolloiden Dimensionen stets besondere Werte dieser Größen auftreten. Die gleichen Gesichtspunkte werden auch auf die Gleichrichter angewendet, also auf ein vom physikalischen Standpunkt aus besonders heterogenes Gebiet. Hier wie bei den folgenden Betrachtungen über Photozellen kann der Verfasser wieder Beziehungen zu den kolloiden Dimensionen nachweisen, aus denen sich enge Zusammenhänge der beiden Theorien der Photozellen und der Gleich-

richter ergeben. Für die Theorie der Katalyse wird ebenfalls aufgezeigt, daß gerade kolloide Dispersitäten dabei bevorzugt werden und zwar sind es auch hier Grenzflächen, Kanten und Ecken, die bevorzugte Stellen für den katalytischen Effekt darstellen. Sind die Zusammenhänge dieser drei Gebiete nun lediglich äußerliche Ähnlichkeiten oder ist diesen so verschiedenartigen Zwecken dienenden Gebilden etwas Wesentliches gemeinsam? Dem gemeinsamen Grundvorgang der Elektronenbewegung wird hier das gemeinsame Prinzip der äußeren Struktur zugeordnet, wobei gerade den kolloiden Dimensionen Besonderheiten zukommen.

So neuartig dem Physiker diese Betrachtungsweise vorkommen mag, so wird er doch gerade aus dem Hinweis auf Ähnlichkeiten anderer Gebiete neues Material und zugleich viele Anregungen finden; gerade wegen dieser Neuartigkeit und Selbständigkeit der Gedanken kann dieses Buch selbst zum Katalysator werden. A. Kuhn.

Jahrbuch des Forschungs-Institutes der AEG. II. Bd., 1930. 332 S. Berlin 1931. J. Springer. Geb. RM 18.—

Der vorliegende Band gibt wieder ein Bild von der umfassenden wissenschaftlichen Arbeit, die das A. E. G.-Forschungsinstitut im Jahre 1930 geleistet hat. In 12 Kapiteln sind 42 Beiträge, die zum größten Teil bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht sind, untergebracht. Der einleitende Aufsatz von Ramsauer macht uns mit der Einrichtung und dem Programm des ganzen Laboratoriums bekannt. Zusammengehörenden Arbeiten ist eine Einleitung vorangestellt. Dies erhöht nicht nur die Übersichtlichkeit, sondern vermittelt auch gleich einen Überblick über die Stellung der einzelnen Probleme im Rahmen eines größeren Fragenkomplexes. Die einzelnen Kapitel sind: Akustik (Tonfilm- und Lautsprecher-Fragen), Kleinzeitforschung, Elektrowärmetechnik, Röhrentechnik, Elektronenstrahlen (die sehr schönen Versuche von Brüche), Elektronenphysik, (Arbeiten über Elektronenbeugung von Rupp und Mitarbeiter), Atomphysik, Atomchemie (in beiden Wirkungsquerschnittfragen von Ramsauer und Kollath), Physikalische Chemie (Korrosion), Stoffphysik (Aufbau und Wesen der Isolierstoffe von Meißner, Elektronenbeugung und Oberflächenbeschaffenheit von Rupp und Mitarbeiter), Elektro-Optik und Verschiedenes.

Sowohl dem Physiker wie auch dem Techniker wird diese sorgfältig ausgeführte Zusammenstellung viel Interessantes bieten. H. Sack.

Johannes Picht, Optische Abbildung. Einführung in die Wellen- und Beugungstheorie optischer Systeme. Braunschweig 1931. Vieweg und Sohn. Preis geh. RM 20.—, geb. 22.40.

Es ist selten, daß man ein neues Buch als die erste Monographie eines längst bekannten Gebietes begrüßen kann. Sie ist aber auch selten so notwendig geworden wie hier. Denn die geometrische Optik ist zwar das durchaus unentbehrliche Werkzeug des Praktikers und ein schönes Betätigungsfeld des mathematischen Systematikers. Aber den Physiker interessiert der Abbildungsprozeß als Folge der spezifizierten Eigenschaften des Lichtes und die geometrische Optik konnte ihn als eine viel zu grobe Annäherung (in diesem Sinne) nie ganz befriedigen. Andererseits hat die beugungstheoretische Betrachtung der Abbildung bereits in einer ganzen Reihe von Einzelfällen über die rein physikalischen Erkenntnisse hinaus zu bedeutsamen Erweiterungen und Verbesserungen der optischen Instrumente geführt, eine Entwicklung, die keineswegs abgeschlossen ist.

Für jeden, der sich in der einen oder anderen Absicht heute mit der optischen Abbildung beschäftigen will, wird das Buch von Picht unentbehrlich sein. Es ist rein systematisch, nicht historisch orientiert, liefert die breiten Grundlagen und eine große Zahl von Anwendungen. Nach den allgemeinen Sätzen der Beugungstheorie bringt es die Abbildung durch Kugelwellen, durch Zylinderwellen, durch inhomogene Wellen, um dann eine Lösung der Maxwellschen Gleichungen für eine beliebig vorgegebene Wellenfläche zu entwickeln. In den drei letzten Kapiteln behandelt der Verfasser die sphärische Aberration, Astigmatismus und Koma. Besonders in diesen Kapiteln, aber auch an einigen anderen Stellen vermißt man die eingehendere Behandlung der Abbildung ausgedehnter Objekte. Bei der wellenoptischen Betrachtung der Bildfehler ist das kein Verschulden des Verfassers, denn hier steht die Theorie noch in den Anfängen. Aber gerade da es sich um eine der wichtigsten Aufgaben der praktischen Abbildung handelt, wäre eine ausführlichere allgemeine Darstellung des Sachverhaltes und der hier auftretenden Probleme selbst auf Kosten anderer Partien des Buches erwünscht gewesen.

Insgesamt ein ganz ausgezeichnetes Werk, zu dem man den Verfasser, dessen eigene Arbeiten das in Rede stehende Gebiet erheblich gefördert haben und seine Leser beglückwünschen kann.

Münster.

Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen aus dem Osram-Konzern. I. Bd. Hrsg. von der Hauptstelle für wissenschaftliche Berichterstattung des Osramkonzerns. VIII u. 371 S., mit 402 Abbildungen. Berlin 1930. Julius Springer. Geb. RM 25.—.

Der vorliegende I. Band, der dem Andenken des verstorbenen wissenschaftlichen Leiters der Osram-Laboratorien, Dr. F. Blau, gewidmet ist, will einen Einblick in die Forschungstätigkeit des Osram-Konzerns ermöglichen. Bei der Fülle der Arbeiten ist es unmöglich, auf sie im einzelnen einzugehen, es seien hier nur die vertretenen Arbeitsgebiete angegeben: Wissenschaftliche Betriebskontrolle; Glastechnische Fragen; Lichtstudien (Lichtquellen, Beleuchtung); kristallographische und metallographische Arbeiten; Elektronenröhren; physikalisch-technische Spezialprobleme.

Der größte Teil der Arbeiten (30 von insgesamt 42) ist schon in den entsprechenden Fachzeitschriften publiziert worden (Zeitschr. f. technische Physik; Physikal. Zeitschr; Zeitschr. f. Physik; Elektrot. Zeitschr.; Zeitschr. f. Metallkunde; Kinotechnik; Licht und Lampe; Glastechn. Berichte; Sprechsaal; Ind. Psychotechnik); die erstmalig abgedruckten Arbeiten sind teils Originalarbeiten, teils zusammenfassende Berichte.

Der Band gibt ein lebendiges Bild von der erstaunlichen Vielseitigkeit, mit der in der modernen Glühlampenindustrie technisch und wissenschaftlich geforscht wird. L. Bewilogua.

E. G. Richardson, The Acoustics of Orchestral Instruments and of the Organ. Gr. 8°. 158 S. m. 19 Tafeln und 31 Figuren. London 1929. Edward Arnold. Geb. Sh 10.60.

Das vorliegende Buch enthält eine Schilderung der physikalischen Wirkungsweise der verschiedenen Musikinstrumente. Im ersten Kapitel wird die Entstehung und Ausbreitung von akustischen Schwingungen geschildert. Es folgt eine eingehende Darstellung der Wirkungsweise der Flöte mit besonderer Berücksichtigung von Spalt- und Schneidentönen. Weiter werden die Zungeninstrumente und die Blechblasinstrumente behandelt, wobei auf die Bedeutung der Form von Mundstück und Mundhohlraum für die Klangfarbe des Instrumentes besonders eingegangen wird. Das nächste Kapitel hat die Schlaginstrumente zum Gegenstand; hierin werden u. a. die verschiedenen Schwingungsformen freischwingender fester Körper dargestellt. Dann folgt ein Abschnitt über Saiteninstrumente, in dem nach einer kurzen Einleitung über Saitenschwingungen insbesondere die Wirkungsweise der Streichinstrumente besprochen wird. Im letzten Kapitel schließlich, das von der Akustik des Orchesters handelt, werden kurz allgemeine Fragen wie die der geeigneten Zusammensetzung gestreift und einige Resultate der Raum- und Bauakustik mitgeteilt. Ein theoretischer Anhang über die Wirkungsweise von Seitenlöchern bei Holzblasinstrumenten schließt den Band ab. Der Versuch, die in Betracht kommenden Fragen populär zu behandeln, ist im großen ganzen als geglückt zu bezeichnen mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. bei der Darstellung der Entstehung von Kombinationstönen; die gegebene Erklärung ist hier nicht ganz korrekt. Besonders hervorzuheben sind die beigegebenen vorzüglichen Lichtbilder vor allem von Blasinstrumenten. Das Buch kann zur Orientierung über die Eigenschaften von Musikinstrumenten wohl empfohlen werden. H. Backhaus.

R. Hermann und Th. Burbach, Strömungswiderstand und Wärmeübergang in Rohren. 88 S. und 30 Figuren. Leipzig 1930. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Preis geh. RM 7.80.

Das Buch enthält, mit einem Vorwort von Professor Dr. L. Schiller, die Ergebnisse zweier Untersuchungen im Institut für angewandte Mechanik und Thermodynamik der Universität Leipzig.

Die erste Arbeit ist eine experimentelle Bestimmung des Widerstandsgesetzes des Kreisrohres für Reynoldsche Zahlen von 10000 bis 950000 und Anlauflängen von 88 bis 600 Halbmessern. Als Strömungsmedium ist Wasser, als Material der beiden Versuchsrohre Messing und Kupfer gewählt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Anlauflängen stimmen die Widerstandsgesetze für beide Rohre bis $\pm 0{,}5$ Proz. überein. Eine Übereinstimmung mit früheren Versuchen bei kleineren Reynoldsschen Zahlen (Stanton, Pannell, Jakob und Erk) wurde gefunden. Es wurde ein mit der Reynoldsschen Zahl steigender Anlaufeffekt beobachtet: bis zu einer Anlaufstrecke von 600 Halbmessern ist eine relative Abnahme des Widerstandskoeffizienten mit der Anlauflänge festgestellt; angenähert ist bei einer Anlauflänge von über 200 Halbmessern und darüber hinaus kein Einfluß der Einlaufstörungen mehr festzustellen. Die Meßwerte wurden in eine der Leesschen Formel analoge Gleichung zusammengefaßt.

Die zweite Arbeit untersuchte den Wärmeübergang von heißem Wasser an ein kaltes Messingrohr bei Veränderung der Größen: Wassergeschwindigkeit, Anlauflänge, Wassertemperatur. Die Ergebnisse bestätigen die Theorie von Nusselt bei großen Anlauflängen. Für das turbulente Strömungsgebiet wurden die Ergebnisse mit Hilfe einer Ähnlichkeitsbetrachtung durch eine Gleichung dargestellt, die mit der Formel von Brandt gut übereinstimmt.

Die beiden Untersuchungsreihen sind, wie alle mir bekannten Arbeiten der obengenannten Forschungsstelle, sorgfältig, zuverlässig und vorbildlich durchgeführt und ausgearbeitet. Ihre Ergebnisse bilden eine wertvolle Bereicherung der Erkenntnisse auf dem Gebiete der Strömungs- und Wärmeforschung

Reiher.

G. Wagner, Der Wärmeübergang an Kühlrippen. 29 S. 25 Zahlentafeln, 56 Abb. Beihefte zum Gesundheits-Ingenieur Reihe 1, Heft 24. München und Berlin. Verlag R. Oldenbourg. Preis geb. RM 5.60.

Zweck der Arbeit: Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen; Nachprüfung durch das Experiment; Ermöglichung einer einfachen Anwendung der Ergebnisse in der Praxis.

Den theoretischen Betrachtungen sind die Arbeiten von E. Schmidt, Schwarz, Lacoin u. a. zugrunde gelegt. Sie zeigen, daß bei rippenförmigen Wärmeaustauschern der Hauptteil des Wärmetransportes durch Konvektion stattfindet.

Durch die experimentellen Untersuchungen an ebenen Platten, freistehenden Rippen und Kreisrippen wird der Einfluß von Rippenmaterial, Rippenhöhe und Rippenabstand auf den Wärmeaustausch festgestellt.

Es ergeben sich für jede Luftgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des aufgewendeten Materiales wirtschaftlichste Rippenhöhen und günstigste Rippenabstände. Der Einfluß verschiedener Rippenbaustoffe wirkt sich erst bei größeren Rippenhöhen aus.

Zum Schluß folgen Berechnungsunterlagen für die Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf praktische Fälle. Die Untersuchungen sind sorgfältig und kritisch vorgenommen worden; die Ergebnisse bedeuten eine Erweiterung der Erkenntnisse auf dem Gebiet des Wärmeaustausches. Ihre Veröffentlichung stellt eine wertvolle Bereicherung der Reihe der Beihefte zum Gesundheits-Ing. dar.

Reiher.

K. Wolf, Lehrbuch der technischen Mechanik starrer Systeme. Zum Vorlesungsgebrauch und zum Selbststudium. Gr. 8°. IX u. 359 S., m. 250 Textabbildungen. Wien 1931. J. Springer. Geb. RM 19.—.

Das vorliegende Lehrbuch enthält nicht etwa, wie man nach dem Titel annehmen könnte, nur die Mechanik der starren Körper, sondern baut die gesamte allgemeine Mechanik auf. Nachdem einleitend die Grundbegriffe gegeben und das Axiom der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung an die Spitze gestellt ist, bringt der erste Teil, dem Usus vieler technischer Hochschulen entsprechend, zunächst die Statik bis zum räumlichen Fachwerk. Der zweite

Teil (betitelt „Kinetik des Massenpunktes") behandelt die Dynamik des Massenpunktes, der dritte die Kinematik der starren Körper. Im vierten Teil wird zunächst das materielle Punktsystem besprochen, dann ausführlich die Dynamik des starren Körpers und starrer Systeme entwickelt.

Das Ziel des Lehrbuchs ist für eine „technische Mechanik" verhältnismäßig weit gesteckt. So werden im letzten Kapitel die Lagrangeschen Gleichungen behandelt, eine Randwertaufgabe in der Dynamik der Ketten und Seile, außerdem z. B. die Abbildung räumlicher Vektoren auf die Ebene (Mayor, v. Mises). Geschickt eingestreute Anwendungsbeispiele ermuntern das Interesse des Lesers (Raketenbewegung).

Bei der Fülle des Stoffes, der in den 300 Seiten steckt, ist es begreiflich, daß das Buch nicht überall ganz leicht zu lesen ist. Doch wird das Verständnis nicht etwa durch logische Lücken erschwert. Infolge seiner Mittelstellung zwischen „analytischer" und „technischer" Mechanik scheint mir das Buch für Studierende der technischen Physik besonders geeignet. L. Schiller.

G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Ins Deutsche übertragen von C. und F. Houtermans. X u. 148 S., mit 37 Tabellen, 40 Figuren und 1 Tafel. Leipzig 1932. S. Hirzel. Preis kart. RM 10.—.

G. Gamow, Constitution of atomic nuclei and radioactivity. VIII u. 114 S. with 40 figures. Oxford, at the Clarendon Press. 1931. sh. 10/6.

Das Erscheinen des Gamowschen Buches wird jeder, der sich mit Kernphysik beschäftigt mit Freude begrüßen. Es ist die erste in Buchform erscheinende theoretische Darstellung derjenigen Fragen der Kernphysik, welche in den letzten Jahren einer Klärung zugeführt werden konnten.

Das erste Kapitel enthält eine Darstellung der allgemeinen, systematisch gesichteten Tatsachen des Kernbaus, das zweite Kapitel bringt eine ausführliche Behandlung der vom Verf. gegebenen Theorie des radioaktiven Zerfalls, in welcher zum erstenmal Erscheinungen der Kernphysik quantitativ gedeutet werden konnten. Im dritten Kapitel werden die Fragen, welche mit der α-Strahlung radioaktiver Elemente zusammenhängen, besprochen. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit den Erscheinungen an leichten Kernen: Streuung von α-Strahlen, Atomzertrümmerung und künstliche Anregung von Kernen.

Es ist außerordentlich dankenswert, daß sich Verf. der großen Mühe unterzogen hat das sehr umfangreiche empirische Material vom theoretischen Gesichtspunkt aus durchzuarbeiten und in zahlreichen Tabellen in übersichtlicher Weise darzustellen. Diese Tabellen werden zusammen mit zahlreichen Zitaten der wichtigsten experimentellen Originalarbeiten ein wertvolles Hilfsmittel für jeden sein, der auf diesem Gebiete arbeitet. Im Text finden sich zahlreiche interessante Bemerkungen, die in der bisherigen Literatur nicht zu finden sind, so z. B. die Auswahlregel für die strahlungslose sekundäre Elektronenemission. Sehr erfreulich ist auch der Umstand, daß die theoretischen Betrachtungen und Ableitungen durchwegs in sehr anschaulicher Weise durchgeführt werden.

Zur Vollständigkeit der Darstellung fehlt jedoch vor allem eine kurze Behandlung der Methoden, welche zur Bestimmung der mechanischen und magnetischen Kernmomente notwendig sind, ferner vermißt man einige wesentliche Punkte über die Streuung von α-Strahlen, wie z. B. das Mottsche Austauschphänomen beim Stoß zweier α-Teilchen. Andererseits ist die Behandlung der γ-Strahlung, welche — wie auch vom Verf. betont wird — noch recht unzulänglich ist, vielleicht im Rahmen dieses Buches etwas zu breit geraten.

Unzutreffend ist nach Ansicht des Ref. die Behandlung der künstlichen Anregung von Kernen durch unelastische Stöße und die Diskussion der experimentellen Ergebnisse an Beryllium im vierten Kapitel.

Wenn dieser Umstand und auch mehrfach vorkommende Druckfehler in den mathematischen Formeln die Verwendung des Buches als Einführung in das behandelte Gebiet vielleicht im Anfang etwas erschweren und auch bei der Benutzung durch den Experimentalphysiker manchmal einige Vorsicht geboten erscheinen lassen, so wird das Buch doch in der Bibliothek keines Physikers der sich mit Kernphysik beschäftigt, fehlen dürfen.

Der Leser wird auch den Übersetzern Dank dafür wissen, daß sie es verstanden haben die ursprüngliche Frische der Originalsprache in der ausgezeichneten deutschen Übertragung wenigstens teilweise zum Ausdruck zu bringen. G. Beck.

Arthur Haas, Quanta et Chimie. (Übersetzt von J. Perrenat und F. Esclangon). 68 S., mit 7 Fig. Paris 1931. Gauthier-Villars et Cie. frcs. 15.—.

Französische Übersetzung der „Quantenchemie" ohne wesentliche Änderung des Textes. L. Ebert.

Tagesereignisse.

Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie für Chemiker und Mediziner in Jena vom 10.—12. März und vom 14.—16. März 1932.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Theodor Böhm für pharmazeutische Chemie und Dr. Maximilian Ehrenstein für Chemie, an der Deutschen Universität Prag Dr. Ing. Hans Truttwin für Chemie, an der Universität Jena Dr. Karl Glen für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Jena und Leiter der Thüringischen Landeswetterwarte in Weimar Dr. Karl Schneider (z. Z. beurlaubt zur Organisation der Wetterwarte in Angora) zum a. o. Professor der Meteorologie an der Universität Jena, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Ernst Komm zum a. o. Professor der Chemie an derselben Hochschule, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Ing. Karl Hencky zum a. o. Professor für Wärmewirtschaft ebenda, der ord. Professor für Theoretische Physik an der Universität Kiel Dr. Walter Kossel zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Danzig.

Gestorben: Der frühere ord. Professor für Wärmetechnik und Kinematik an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Ing. Franz Frese.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.